



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1005172-4 B1



(22) Data do Depósito: 01/07/2010

(45) Data de Concessão: 10/09/2019

(54) Título: MÉTODO DE ANALISAR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

(51) Int.Cl.: G01N 23/223; G01N 23/203.

(30) Prioridade Unionista: 07/09/2009 JP 2009-205822.

(73) Titular(es): RIGAKU CORPORATION.

(72) Inventor(es): KENJI WATANABE; YOSHIYUKI KATAOKA; YASUJIRO YAMADA; ATSUSHI MORIKAWA.

(86) Pedido PCT: PCT JP2010061250 de 01/07/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/027613 de 10/03/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/04/2011

(57) Resumo: MÉTODO DE ANALISAR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X Um método de analisar fluorescência de raio-X inclui irradiar uma amostra de líquido (3A) com raios-X primários (2), a amostra de líquido contendo pelo menos um elemento de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio como componentes principais. O método então mede a intensidade dos raios-X fluorescentes (4) gerados de cada um dos elementos incluídos na amostra de líquido (3A) e tendo o número atômico 9 a 20 e a intensidade de radiação dispersa (12) dos raios-X contínuos produzidos pela dispersão primária de raios-X pela amostra de líquido (3A), e calcula a concentração dos elementos na amostra de líquido (3A) na base da razão entre a intensidade medida de raios-X fluorescentes (4) gerada a partir de cada elemento e a intensidade medida da radiação dispersa (12) dos raios-X contínuos produzidos pelos raios-X primários. O comprimento de onda da radiação dispersa (12) dos raios-X contínuos produzidos pelos raios-X primários é ajustado para ser menor que o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes gerados a partir de cada elemento e é ajustado de forma que a intensidade medida da radiação dispersa (12) dos raios-X contínuos produzidos pelos raios-X primários e um coeficiente de (...).

“MÉTODO DE ANALISAR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X” FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Este pedido é baseado em e reivindica Prioridade de Convenção para o pedido de patente Japonesa No. 2009-205822, depositado em 7 de setembro de 2009, cuja descrição inteira é incorporada aqui por referência como uma parte deste pedido.

A presente invenção refere-se a um método de analisar fluorescência de raio-X utilizando um chamado método de padrão interno de raios-X dispersos.

No campo de análise de fluorescência de raio-X, um tal método até agora esteve disponível, em que, na determinação do conteúdo de um metal (um elemento a ser analisado) contido em, por exemplo, uma amostra de mineral, a relação entre a intensidade dos raios-X fluorescentes, emitidos pelo elemento a ser analisado, e a intensidade dos raios-X dispersos Compton dos raios-X característicos dos raios-X primários, é utilizada a fim de minimizar o efeito entre elementos na absorção dos raios-X fluorescentes emitidos pelo elemento a ser analisado. (Vide os Documentos de Patente 1 e 2 citados abaixo). Este método é conhecido como um método de padrão interno de raios-X dispersos, em que, como linhas de padrão interno, os raios-X dispersos Compton dos raios-X característicos dos raios-X primários são utilizados. Em tal caso, é bem sabido que a intensidade dos raios-X dispersos Compton dos raios-X característicos dos raios-X primários é aproximada e inversamente proporcional ao coeficiente de absorção de massa relativo aos raios-X fluorescentes emitidos pelo elemento a ser analisado, significa que tais raios-X dispersos Compton são eficazes como a linha de padrão interna. (Vide o Documento de não-patente 1 citado abaixo). Também, outro método é atualmente disponível, em que, para a linha de padrão interna, é utilizado um segundo plano em uma vizinhança de um comprimento de onda de uma linha analítica, isto é raios-X dispersos de um comprimento de onda em uma base

de um espectro dos raios-X fluorescentes do elemento a ser analisado. (Vide os Documentos de Patente 2 e 3 citados abaixo).

[Documento de Patente 1] Publicação de Patente Aberta ao Público JP No. H10-82749

5 [Documento de Patente 2] Publicação de Patente JP No. 3569734

[Documento de Patente 3] Publicação de Patente Aberta ao Público JP No. 2008-298679

10 [Documento de não-patente 1] Yoshiyuki Kataoka, et al, “(Kenkyu Hokoku) Do-seiren ni Okeru Keiko Ekkusu-sem Bunseki (X-ray Fluorescence Analysis in Copper Smelting (Research Report))”, Ekkusu-sen Bunseki no Shinpo (Progress in X-ray Analysis), 1981, Vol. 13, p. 145 – 152.

15 [Documento de não-patente 2] Rigaku Denki Kogyo Kabushiki Kaisha, Oyo Gijutsu Center (Centro de Tecnologia Aplicada), “Keiko Ekkusu-sem Bunseki Jisshu Tekisuto (Text for Exercise in X-ray Fluorescence Analysis)”, Primeira publicação da quarta edição, Rigaku Denki Kogyo Kabushiki Kaisha, Fevereiro, 1997, pág. 37.

20 Tem, entretanto, sido constatado que, se uma tentativa for feita para determinar a concentração (teor) de enxofre (um elemento a ser analisado, que tem o número atômico variando de 9 a 20) contido em, por exemplo, óleo, em relação a uma amostra de líquido, tal como, por exemplo, óleos, solvente orgânico ou solução aquosa, isto é, uma amostra de líquido contendo, como um componente principal, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio

25 (todos sendo um chamado elemento não-mensurável em que raios-X fluorescentes não podem ser medidos como uma matéria de fato), pela aplicação da tecnologia da arte anterior descrita acima, a concentração do elemento a ser analisado não pode ser precisamente determinada, devido aos elementos não mensuráveis contidos em quantidade na amostra, a linha de

padrão interna deixa de refletir a composição da amostra precisamente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em vista dos problemas precedentes inerentes aos métodos da arte anterior, a presente invenção é destinada a prover um método de analisar fluorescência de raio-X de uma espécie utilizando o método de padrão interno dos raios-X dispersos, com o qual a concentração do elemento a ser analisado, que tem o número atômico variando de 9 a 20 e que é contido em uma amostra de líquido contendo, como um componente principal, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio, pode ser calculada precisamente.

Os inventores da presente invenção constataram que, se os raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários, forem usados como uma linha de padrão interna, e se o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, for assim escolhido a fim de ser mais curto do que o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes, emitido de cada um dos elementos a ser analisado, que tem o número atômico variando de 9 a 20 e, assim, estabelecer-se que a intensidade medida dos raios-X dispersos, provocada pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, e o seu coeficiente de absorção de massa são inversamente proporcionais entre si, dentro da faixa de variação de uma composição da amostra de líquido, a linha de padrão interna reflete a composição da amostra precisamente e a concentração do elemento a ser analisado pode, portanto, ser precisamente calculada. A presente invenção é baseada nesta descoberta.

Portanto, a presente invenção provê um método de analisar fluorescência de raio-X, que inclui irradiar, com raios-X primários, uma amostra de líquido contendo, como componentes principais, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio; medir a intensidade dos raios-X fluorescentes, emitida de cada um

dos elementos contidos na amostra de líquido e tendo o número atômico variando de 9 a 20, e a intensidade dos raios-X dispersos da amostra de líquido, provocada por raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários; e calcular a concentração de cada um dos elementos na amostra de líquido, com base na relação entre a intensidade medida dos raios-X fluorescentes, emitida por cada um dos elementos, e a intensidade medida dos raios-X dispersos, provocada pelos raios-X contínuos dos raios-X primários. Neste método de análise de fluorescência de raio-X, o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, é assim escolhido a fim de ser mais curto do que o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes, emitido por cada um dos elementos, e é assim estabelecido que a intensidade medida dos raios-X dispersos, provocada pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, e o seu coeficiente de absorção de massa são inversamente proporcionais entre si dentro da faixa de variação de uma composição da amostra de líquido.

De acordo com a presente invenção, o método de padrão interno dos raios-X dispersos, em que os raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários do comprimento de onda referido acima, são utilizados como a linha de padrão interna, é aplicado à amostra de líquido contendo, como componente principal, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio, a linha de padrão interna pode precisamente refletir a composição da amostra de líquido, e a concentração do elemento a ser analisado, tendo o número atômico variando de 9 a 20, pode ser precisamente calculada.

Na prática do método da presente invenção, o comprimento de onda dos raios-X dispersos dos raios-X contínuos dos raios-X primários é, preferivelmente, estabelecido em um valor dentro da faixa de 0,1042 a 0,2505 nm. Também, o comprimento de onda dos raios-X dispersos dos raios-X contínuos dos raios-X primários, quando o elemento contido na amostra de

líquido tem o número atômico de 15 a 17, é, preferivelmente, estabelecido em um valor dentro da faixa de 0,123 a 0,193 nm.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Em qualquer caso, a presente invenção tornar-se-á mais
5 claramente compreendida pela seguinte descrição das suas formas de
realização preferidas, quando tomadas em combinação com os desenhos
anexos. Entretanto, as formas de realização e os desenhos são fornecidos
somente para fins de ilustração e explicação, e não são para ser tomados como
limitantes do escopo da presente invenção de forma alguma, cujo escopo é
10 para ser determinado pelas reivindicações anexas. Nos desenhos anexos,
numerais de referência iguais são usados para indicar partes semelhantes
através das diversas vistas, e:

A Fig. 1 é um diagrama esquemático mostrando um aparelho
com o qual o método de analisar fluorescência de raio-X, de acordo com uma
15 forma de realização preferida da presente invenção, pode ser praticado;

A Fig. 2 é um diagrama mostrando a relação entre a
intensidade medida e o número recíproco do coeficiente de absorção de
massa, que é obtida quando os raios-X dispersos do comprimento de onda de
0,1607 nm, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários de uma
20 amostra de líquido, tal como, por exemplo, um óleo, foram examinados;

A Fig. 3 é um diagrama mostrando a relação entre a
intensidade medida e o número recíproco do coeficiente de absorção de
massa, que é obtida quando os raios-X dispersos do comprimento de onda de
0,2776 nm, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários de uma
25 amostra de líquido, tal como, por exemplo, um óleo, foram examinados;

A Fig. 4 é um diagrama conceitual mostrando a profundidade
da penetração dos raios-X dispersos dos raios-X contínuos dos raios-X
primários e uma faixa de detecção;

A Fig. 5A é um diagrama mostrando um exemplo em que a

intensidade medida e a intensidade teórica estão em relação linear entre si, mesmo quando a quantidade da amostra é aumentada;

A Fig. 5B é um diagrama mostrando outro exemplo em que a intensidade medida e a intensidade teórica estão em relação linear entre si mesmo quando a quantidade da amostra é aumentada;

A Fig. 6 é um diagrama mostrando outro exemplo em que a intensidade medida e a intensidade teórica afastam-se da relação linear quando a quantidade da amostra é aumentada;

A Fig. 7 é um diagrama mostrando a curva analítica exibida pelo enxofre contido em uma amostra de líquido, tal como, por exemplo, um óleo ou solvente orgânico, quando nenhuma correção é especificamente feita;

A Fig. 8 é um diagrama mostrando a curva analítica exibida pelo enxofre contido em uma amostra de líquido, tal como, por exemplo, um óleo ou solvente orgânico, quando a correção de padrão interno dos raios-X dispersos é feita de acordo com a presente invenção;

A Fig. 9 é um diagrama mostrando a curva analítica exibida pelo enxofre contido em uma amostra de líquido, tal como, por exemplo, um óleo lubrificante, quando a correção de padrão interna dos raios-X dispersos é feita de acordo com a presente invenção, com cálcio utilizado como um elemento de um fator de correção de matriz;

A Fig. 10 é um diagrama mostrando uma curva de sensibilidade de aparelho exibida pelo enxofre, que é obtida quando a correção de padrão interna dos raios-X dispersos, de acordo com a presente invenção, é efetuada em uma variedade de óleos usados como amostras de líquido; e;

A Fig. 11 é um diagrama mostrando a correlação entre o número recíproco $1/\lambda$ (1/nm) do comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários e usado como a linha de padrão interna, e o grau de precisão (ppm), que são exibidos na curva

analítica do enxofre em nível de 500 ppm preparada efetuando-se a correção de padrão interna dos raios-X dispersos de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Antes da descrição do método de analisar fluorescência de raio-X, de acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, prosseguir, um aparelho usado na prática do método de analisar fluorescência de raio-X da presente invenção, isto é, um espectrômetro de fluorescência de raio-X, será descrito em detalhes com particular referência às Figuras. Como mostrado na Fig. 1, o espectrômetro de fluorescência de raio-X inclui um suporte de amostra 8, em que é colocada uma amostra 3 a ser analisada, uma fonte de raio-X 1, tal como, por exemplo, um tubo de raio-X para irradiar a amostra 3 com raios-X primários 2, e uma unidade de detecção 9, para medir as respectivas intensidades dos raios-X fluorescentes 4 e raios-X dispersos 12, ambos emitidos da amostra 3. A unidade de detecção 9, por sua vez, inclui um dispositivo espectroscópico 5 para monocromatizar os raios-X fluorescentes 4 e os raios-X dispersos 12, ambos emitidos da amostra 3, como descrito acima, e um detector 7, para medir cada um dos raios-X fluorescentes 6 e raios-X dispersos 12 que foram monocromatizados. Deve ser observado que, sem o dispositivo espectroscópico 5 sendo empregado, um detector tendo uma alta resolução de energia pode ser empregado para a unidade de detecção. Em outras palavras, o espectrômetro de fluorescência de raio-X empregado na prática do método de analisar fluorescência de raio-X, de acordo com esta forma de realização da presente invenção, pode ser um tipo de dispersão de comprimento de onda ou de um tipo de dispersão de energia. Também, a radiação dos raios-X primários 2 em direção à amostra 3 pode ser uma radiação de topo, em que a radiação é feita pelo topo, ou uma radiação de base, em que a radiação é feita pela base.

O espectrômetro de fluorescência de raio-X ilustrado também inclui uma unidade de cálculo 10, tal como, por exemplo, um computador,

para calcular a concentração de um elemento contido na amostra 3, com base na intensidade medida pela unidade de detecção 9 dos raios-X fluorescentes 4, que foram emitidos de cada um dos elementos contidos na amostra 3 e tendo o número atômico variando de 9 a 20, e uma unidade de entrada 11, tal como, por exemplo, um mouse, um teclado e/ou um painel de toque, para introduzir uma instrução para fazer a unidade de cálculo 10 calcular a concentração de cada elemento contido na amostra 3, com o uso do método de padrão interno dos raios-X dispersos e os respectivos comprimentos de onda dos raios-X fluorescentes 4 e raios-X dispersos 12, ambos sendo medidos pela unidade de detecção 9. Embora não mostrado em detalhes na Fig. 1, um objeto a ser analisado pelo método de analisar fluorescência de raio x, de acordo com a forma de realização agora sob discussão, é uma amostra de líquido 3A contendo, como um componente principal, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio (observando-se que a composição do componente principal varia, dependendo da amostra de líquido 3A), e esta amostra de líquido 3A é hermeticamente acomodada dentro de qualquer suporte conhecido, tendo uma janela através da qual os raios-X são permitidos penetrar.

Quando a instrução para calcular a concentração de cada elemento na amostra 3, pelo uso do método de padrão interno dos raios-X dispersos, e os respectivos comprimentos de onda dos raios-X fluorescentes 4 e raios-X dispersos 12, que são para ser medidos, são introduzidos na unidade de entrada 11, a unidade de cálculo 10 calcula as concentrações dos elementos na amostra 3A com base na relação entre a intensidade medida pela unidade de detecção 9 dos raios-X fluorescentes 4 emitidos por cada um dos elementos contidos na amostra 3A e tendo o número atômico variando de 9 a 20, e a intensidade também medida pela unidade de detecção 9 dos raios-X dispersos 12, causada pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários. Nesta ocasião, ajustamento é feito de modo que o comprimento de

onda dos raios-X dispersos a serem detectados, provocados pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários, pode ser mais curto do que o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes 4, que serão emitidos por cada um dos elementos e dentro da faixa de variação da amostra de líquido 3A, a intensidade, medida dos raios-X dispersos 12 pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários, e o seu coeficiente de absorção de massa, podem ser inversamente proporcionais relativos entre si, e tal ajustamento é introduzido. Mais especificamente, o comprimento de onda a ser detectado dos raios-X dispersos 13, provocado pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários, é estabelecido sendo dentro da faixa de 0,1042 a 0,2505 nm, e é então introduzido.

Em outras palavras, o método de analisar fluorescência de raio-X, de acordo com a forma de realização da presente invenção, é um método de analisar fluorescência, em que, a amostra de líquido 3A contendo, como um componente principal, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio, é irradiada com os raios-X primários 2, medindo-se a intensidade dos raios-X fluorescentes 4, emitidos por cada um dos elementos contidos na amostra de líquido 3A e tendo o número atômico variando de 9 a 20, e a intensidade dos raios-X 12, que são dispersos pela amostra de líquido 3A, como resultado da excitação pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários, e calculando-se a concentração de cada um dos elementos contidos na amostra de líquido 3A, com base na relação entre a intensidade dos raios-X fluorescentes 4, emitidos por cada um dos elementos contidos na amostra 3A, e a intensidade dos raios-X dispersos 12, provocada pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários. Nessa ocasião, o comprimento de onda dos raios-X dispersos 12, provocado pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários, é assim estabelecido a fim de ser mais curto do que o raio-X fluorescente emitido por cada um dos elementos e, assim, estabelecido dentro

da faixa de variação da composição da amostra de líquido 3A, a intensidade medida dos raios-X dispersos 12, provocada pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários, e o seu coeficiente de absorção de massa, podem ser inversamente proporcionais relativos entre si, especificamente, dentro da faixa de 0,1042 a 0,2505 nm.

A razão para o uso dos raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários de um tal comprimento de onda, como a linha de padrão interna, será agora subsequentemente descrita. Onde a concentração do elemento a ser analisado, que é um elemento leve (que, na presente invenção, significa um elemento tendo o número atômico variando de 9 a 20), tal como, por exemplo, enxofre, é para ser determinada aplicando-se o método de padrão interno dos raios-X dispersos à amostra de líquido, tal como, por exemplo, óleos, solvente orgânico ou solução aquosa, que contém, como um componente principal, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio, com respeito aos raios-X dispersos como uma linha de padrão interna, a proporção da força de dispersão entre a dispersão Compton e a dispersão Thomson é importante no primeiro exemplo.

Considerando-se que a força de dispersão Compton faz pouca diferença, no caso dos elementos tendo o numero atômico de 2 ou mais, porém é aproximadamente duas vezes àquela exibida por quaisquer outros elementos tendo somente hidrogênio, os raios-X dispersos Compton, provocados pelos raios-X característicos incluídos nos raios-X primários, tais como, por exemplo, os raios-X dispersos Compton da linha Rh - $K\alpha$, não podem ser usados como a linha de padrão interna, onde a amostra contém uma quantidade substancial de hidrogênio. Em outras palavras, visto que os raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, contêm tanto os raios-X dispersos Compton como os raios-X dispersos Thomson, o uso como a linha de padrão interna será examinado. A princípio,

a intensidade dos raios-X dispersos, provocada pelos raios-X contínuos quando a amostra tem uma espessura finita em termos de raios-X, pode ser expressa pela seguinte fórmula (1) para clareza:

[Fórmula 1]

$$I_{Scat} = k_s \frac{P_{Comp} + P_{Thom}}{\mu_{samp}} (1 - e^{-\mu_{samp}d}) \quad (1)$$

em que I_{Scat} representa a intensidade dos raios-X dispersos causada pelos raios-X contínuos; μ_{Samp} representa o coeficiente de absorção de massa da amostra, P_{Comp} representa a força de dispersão Compton, P_{Thom} representa a força de dispersão Thomson da amostra, d representa a densidade de área da amostra, e K_s representa a constante.

Quando a amostra tem uma espessura infinita, em termos de raios-X com respeito a este comprimento de onda, a seguinte fórmula (2) pode ser obtida:

[Fórmula 2]

$$I_{Scat} = k_s \frac{P_{Comp} + P_{Thom}}{\mu_{samp}} \quad (2)$$

Por outro lado, a intensidade dos raios-X fluorescentes do mesmo comprimento de onda, quando a amostra tem uma espessura finita, pode ser expressa pela seguinte fórmula (3) para clareza:

[Fórmula 3]

$$I_F = k_F \frac{FiWi}{\mu_{samp}} (1 - e^{-\mu_{samp}d}) \quad (3)$$

em que I_F representa a intensidade dos raios-X fluorescentes, Fi representa a eficiência de geração dos raios fluorescentes, e Wi representa o teor do elemento a ser analisado.

Quando a amostra tem uma espessura infinita, com relação aos raios-X fluorescentes deste comprimento de onda, a seguinte fórmula (4) pode ser obtida:

$$I_F = k_F \frac{FiWi}{\mu_{samp}} \quad (4)$$

Portanto, a relação entre a intensidade dos raios-X dispersos, provocada pelos raios-X contínuos, e a intensidade dos raios-X fluorescentes do substancialmente mesmo comprimento de onda, pode ser expressa pela seguinte fórmula (5) independente da espessura da amostra:

5 [Fórmula 5]

$$I_R = \frac{I_F}{I_{Scat}} = \frac{k_F}{k_s} \frac{FiWi}{P_{Comp} + P_{Thom}} \quad (5)$$

Como pode ser prontamente compreendido pela fórmula (5) acima, a fim de compensar quanto a uma influência da composição da amostra com o uso dos raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, como a linha de padrão interna, a soma ($P_{Comp} + P_{Thom}$) da força de dispersão Compton e força de dispersão Thomson, deve ser fixada independente da composição da amostra. Também, como pode prontamente ser entendido pela fórmula (2) acima, que a soma do poder de difusão Compton e poder de difusão Thomson é fixada independente da composição da amostra ser equivalente àquela referente à amostra tendo a espessura infinita, a intensidade dos raios-X dispersos, provocada pelos raios-X contínuos, é inversamente proporcional ao coeficiente de absorção de massa do comprimento de onda de tais raios-X dispersos.

A proporção da força de dispersão Compton e força de dispersão Thomson depende do comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos, e quanto mais longo o comprimento de onda, relativamente mais elevada a força de dispersão Thomson. Também, como discutido previamente, com respeito à força de dispersão Compton, o hidrogênio exibe aproximadamente duas vezes esta em qualquer outro elemento, porém com relação à força de dispersão Thomson, o hidrogênio é inversa e extremamente pequeno. Em vista disto, pode-se esperar que, se o

comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos, for apropriadamente escolhido, a dependência da força de dispersão total, que é a soma das forças de dispersão de Compton e Thomson na composição da amostra, pode ser reduzida.

5 Portanto, a relação com o coeficiente de absorção de massa foi examinada medindo-se a intensidade dos raios-X dispersos, provocada pelos raios-X contínuos, quando a amostra usada tem uma espessura infinita. Mais especificamente, usando-se amostras de líquido de diferentes composições, tais como, por exemplo, óleos, porém contendo hidrogênio, carbono e
10 oxigênio, a relação entre a intensidade medida (intensidade relativa) dos raios-X dispersos de comprimento de onda de 0,1607 nm, provocada pelos raios-X contínuos, e o número recíproco do seu coeficiente de absorção de massa, foi examinada, cujo resultado é mostrado na Fig. 2. Um exame similar foi
15 feito com respeito aos raios-X dispersos de comprimento de onda de 0,2776 nm, provocado pelos raios-X contínuos, cujo resultado é mostrado na Fig. 3.

 Uma vez que durante a medição da amostra, tendo a espessura infinita, os raios-X dispersos são emitidos de uma região profunda da amostra, quando excitada pelos raios-X de um comprimento de onda curto, e é blindada por, por exemplo, uma máscara de um suporte antes deles serem
20 detectados, foi confirmado que, referente ao sistema óptico do aparelho usado e à quantidade da amostra (profundidade da amostra), os raios-X dispersos dos dois comprimentos de onda acima descritos, provocados pelos raios-X contínuos e gerados pela amostra em uma direção de detecção, poderiam ter sido detectados sem serem blindados. A este respeito, um diagrama conceitual
25 da faixa de detecção e da profundidade de penetração dos raios-X dispersos 12, provocados pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, quando a amostra de líquido 3A, acomodada dentro de um suporte 14 que tem sua superfície de base formada por uma janela 14a, definida aqui pela passagem dos raios-X através dela, é irradiada a partir de baixo com os raios-X

primários 2, é mostrado na Fig. 4.

Deve ser observado que quando a confirmação foi feita, se ou não a intensidade medida dos raios-X dispersos dos dois comprimentos de onda acima descritos, provocada pelos raios-X contínuos, e a sua intensidade teórica, calculada pelo método de parâmetro fundamental (método FP), eram linearmente proporcionais entre si, foi examinado com a quantidade de amostra da mesma amostra sendo gradualmente aumentada e, então, a espessura infinita para cada quantidade de amostra, em que a intensidade não aumenta mais, foi determinada. Onde, durante o tempo, os raios-X dispersos emitidos pela amostra são detectados, são blindados, por exemplo, pela máscara do suporte, a intensidade medida e a intensidade teórica afastam-se da relação proporcional entre si, quando a quantidade de amostra é aumentada. No caso em que o polipropileno é empregado como uma amostra, um exemplo, em que a intensidade medida e a intensidade teórica exibem a relação linear proporcional entre si, é mostrado na Fig. 5A (o comprimento de onda dos raios-X dispersos sendo de 0,1344 nm) e na Fig. 5B (o comprimento de onda dos raios-X dispersos sendo de 0,1607 nm) e um caso, em que eles afastam-se da relação proporcional linear, é mostrado na Fig. 6 (o comprimento de onda dos raios-X dispersos sendo de 0,0653 nm).

Como mostrado na Fig. 2, com respeito aos raios-X dispersos do comprimento de onda de 0,1607 nm, provocado pelos raios-X contínuos, a intensidade medida e o número recíproco do coeficiente de absorção de massa estão em uma boa proporção entre si, isto é, a intensidade medida e o coeficiente de absorção de massa estão em uma boa proporção inversa entre si. Por outro lado, como mostrado na Fig. 3, com respeito aos raios-X dispersos de 0,2776 nm de comprimento de onda, provocado pelos raios-X contínuos, nenhuma boa correlação poderia ter sido obtida entre a intensidade medida e o número recíproco do coeficiente de absorção de massa. O comprimento de onda que resulta da boa correlação, como mostrado na Fig. 2,

depende do sistema óptico do aparelho, do tipo de amostra de líquido e da concentração do elemento a ser analisado, porém, onde óleo mineral, óleo vegetal, álcool e água forem utilizados como respectivas amostras de líquido e enxofre, em uma concentração dentro da faixa de 0 a 5 % em massa, foi escolhido como sendo um elemento para ser analisado com o aparelho utilizado durante o experimento, uma boa correlação poderia ser obtida com respeito aos raios-X dispersos de comprimento de onda de 0,1042 a 0,2505 nm, provocado pelos raios-X contínuos.

Também, a espessura da amostra é demasiada importante. Na arte anterior, na determinação do teor de um elemento pesado, contido em um material de plástico tendo uma espessura definida, a relação de intensidade entre os raios-X fluorescentes, emitidos do elemento a ser analisado, e o segundo plano, na vizinhança do seu comprimento de onda, é utilizada, porém a relação da sua intensidade é expressa pela seguinte fórmula (6), que é idêntica à fórmula (5) referida previamente.

[Fórmula 6]

$$\frac{I_F}{I_{Scat}} = \frac{k_F \frac{FiWi}{\mu_{smp}} (1 - e^{-\mu_{smp}d})}{k_s \frac{P_{Comp} + P_{Thom}}{\mu_{smp}} (1 - e^{-\mu_{smp}d})} = \frac{k_F}{k_s} \frac{FiWi}{P_{Comp} + P_{Thom}} \quad (6)$$

Em outras palavras, uma vez que o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes, emitido pelo elemento a ser analisado, e o comprimento de onda do segundo plano são substancialmente idênticos entre si, pode-se prontamente compreender que, se o termo da força de dispersão for constante, uma influência da espessura da amostra e uma influência da composição da amostra podem ser corrigidas, como mostrado pela fórmula (6) acima.

Entretanto, onde o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes, emitido pelo elemento a ser analisado, e o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, são diferentes entre si, pode ser compreendido que a influência da

espessura da amostra e a influência da composição da amostra não podem mais ser corrigidas, como está claro na seguinte fórmula (7):

[Fórmula 7]

$$\frac{I_F}{I_{Scat}} = \frac{k_F \frac{FiWi}{\mu^F_{samp}} (1 - e^{-\mu^F_{samp}})}{k_s \frac{P_{Comp} + P_{Thom}}{\mu^S_{samp}} (1 - e^{-\mu^S_{samp}})} \quad (7)$$

em que μ^F_{Samp} representa o coeficiente de absorção de massa da amostra em relação aos raios-X fluorescentes e μ^S_{Samp} representa o coeficiente de absorção de massa da amostra em relação aos raios-X dispersos.

A fim de aliviar o problema precedente, se a quantidade da amostra resultar em uma sua espessura infinita, como descrito aqui antes, e todos os raios-X fluorescentes, gerados pela amostra e emitidos pelo elemento a ser analisado, e os raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, forem detectados sem serem blindados, a relação de intensidade entre ambos pode ser expressa como mostrado pela seguinte fórmula (8):

[Fórmula 8]

$$\frac{I_F}{I_{Scat}} = \frac{k_F \frac{FiWi}{\mu^F_{samp}}}{k_s \frac{P_{Comp} + P_{Thom}}{\mu^S_{samp}}} \quad (8)$$

Como pode prontamente ser compreendido pela fórmula (8) acima, quando os raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, são usados como a linha de padrão interna, a relação do coeficiente de absorção de massa μ^F_{Samp} em relação aos raios-X fluorescentes, emitidos pelo elemento a ser analisado, e o coeficiente de absorção de massa μ^S_{Samp} em relação aos raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, deve ser constante, independente de se ou não a composição da amostra mudar. Portanto, assumindo-se que a amostra contém

como componentes principais, hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, e também contém uma quantidade diminuta de enxofre como um elemento a ser analisado, que não os componentes principais referidos acima, o coeficiente de absorção de massa (cm^2/g) de cada um dos componentes principais em relação à linha S – $K\alpha$ dos raios-X fluorescentes (comprimento de onda de 0,5373) do elemento a ser analisado, o coeficiente de absorção de massa (cm^2/g) de cada um dos componentes principais em relação aos raios-X dispersos (comprimento de onda de 0,1607 nm), provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, e a relação entre aqueles dois coeficientes de absorção de massa sob os componentes principais referidos acima, são mostrados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1

	H	C	N	O
0,5373 nm	0,7925	198,997	313,288	468,299
0,1607 nm	0,3833	5,1527	8,261	13,0729
Relação do Coeficiente de Absorção de Massa	2,0676	38,620	37,924	35,899

De acordo com a Tabela 1 acima, com o carbono, nitrogênio e oxigênio, a relação entre estes dois coeficientes de absorção de massa, referidos acima, atinge substancialmente o mesmo valor e somente a relação do coeficiente de absorção de massa com o hidrogênio atinge um valor consideravelmente diferente daquele com quaisquer outros elementos. Na seguinte colocação, assumindo-se duas diferentes composições (Composição 1 e Composição 2), consistindo de somente hidrogênio, carbono e oxigênio, como mostrado na Tabela 2, o coeficiente de absorção de massa (cm^2/g) de cada uma das composições em relação à linha S – $K\alpha$ dos raios-X fluorescentes (comprimento de onda de 0,5373) do elemento a ser analisado, o coeficiente de absorção de massa (cm^2/g) de cada uma das composições em relação aos raios-X dispersos (comprimento de onda de 0,1607 nm), provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, e a relação entre estes dois coeficientes de absorção de massa sob as composições referidas

acima, são mostrados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 2

Composição	H (% em massa)	C (% em massa)	O (% em massa)
Composição 1	14,37	85,63	0,00
Composição 2	4,20	62,50	33,30

Tabela 3

	Composição 1	Composição 2
0,5373 nm	170,5	280,7
0,1607 nm	4,47	7,59
Relação	38,2	37,0

Como pode ser prontamente compreendido pela tabela 3 acima, a relação entre o coeficiente de absorção de massa, em relação aos raios-X fluorescentes emitidos pelo elemento a ser analisado, e o coeficiente de absorção de massa, em relação aos raios-X dispersos provocados pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, é constante, independente de se ou não a composição mudar. Isto é porque, como mostrado na Tabela 1, embora a relação entre estes dois coeficientes de absorção de massa de hidrogênio difira consideravelmente da relação de qualquer outro componente principal, o valor absoluto do coeficiente de absorção de massa de hidrogênio é suficientemente menor do que o valor absoluto do coeficiente de absorção de massa de qualquer outro componente principal e, portanto, a influência realizada pelo coeficiente de absorção de massa de hidrogênio sobre o coeficiente de absorção de massa da composição em sua totalidade torna-se suficientemente minimizada.

Usando-se uma parafina líquida, tetraidronaftaleno, decaidronaftaleno, decano, xileno, óleo de terebintina, decanol, pentanol, hexanol, ácido linólico e ácido oleico, como respectivas amostras de líquido e, também, enxofre, em uma concentração dentro da faixa de 0 a 0,54 % em massa, como um elemento a ser analisado, e embora a curva analítica, particularmente exibida quando nenhuma correção foi feita, seja mostrada na Fig. 7, a curva analítica exibida quando a correção padrão interna dos raios-X dispersos é realizada de acordo com a presente invenção, quando os raios-X

dispersos de comprimento de onda de 0,1607, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, foram utilizados como a linha de padrão interna, é mostrada na Fig. 8. Embora a curva analítica mostrada na Fig. 7 seja inaceitável, porque foi consideravelmente afetada pela composição da amostra, a curva analítica mostrada na Fig. 8 revela que a influência realizada pela composição da amostra foi apropriadamente removida admitindo a correção. Em outras palavras, diferente do caso em que na determinação do teor de um elemento pesado em um material de plástico, tendo uma espessura finita, com o uso da técnica convencional, o segundo plano na vizinhança do comprimento de onda dos raios-X fluorescentes, emitido pelo elemento a ser analisado, é usado como a linha de padrão interna, os raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos de um comprimento de onda mais curto do que o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes (linha S – $K\alpha$ de comprimento de onda de 0,5373 nm neste exemplo), emitidos pelo elemento a ser analisado, tornam-se eficazes como a linha padrão interna na determinação da concentração do elemento a ser analisado, que está contido na amostra de líquido contendo, como componentes principais, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio, e que tem o número atômico variando de 9 a 20.

A propósito, onde a amostra de líquido for um óleo lubrificante, a amostra contém uma concentração relativamente alta de um elemento aditivo e dependendo da espécie de óleo lubrificante, o óleo de base difere. Por meio de exemplo, assumindo-se que um óleo lubrificante contendo cálcio é uma amostra, o coeficiente de absorção de massa (cm^2/g) do cálcio em relação à linha S – $K\alpha$ dos raios-X fluorescentes (comprimento de onda de 0,5373), exibida pelo elemento a ser analisado, o coeficiente de absorção de massa (cm^2/g) do cálcio em relação aos raios-X dispersos (comprimento de onda de 0,1607), provocados pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários, e a relação entre estes dois coeficientes de absorção de massa, são

mostrados na Tabela 4 abaixo: deve ser observado que a extremidade de absorção de Ca – K é de 0,307 nm, e existe, entre o comprimento de onda da linha S – K α dos raios-X fluorescentes, exibido pelo elemento a ser analisado, e o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, como a linha de padrão interna.

Tabela 4

	Ca
0,5373 nm	534,24
0,1607 nm	193,81
Relação de Coeficiente de Absorção	2,756

Não apenas a relação entre estes dois coeficientes de absorção de massa exibidos com cálcio difere consideravelmente da relação exibida com o carbono, nitrogênio e oxigênio, mostrada na Tabela 1, porém também diferente do caso com o hidrogênio, o valor absoluto do coeficiente de absorção de massa, exibido com cálcio, é maior do que o valor absoluto do coeficiente de absorção de massa exibido com o carbono, nitrogênio e oxigênio, e, portanto, qualquer influência, que o coeficiente de absorção de massa exibido com cálcio possa realizar sobre o coeficiente de absorção de massa exibido com a amostra como um todo, não pode ser insignificante.

Como discutido acima, onde o elemento tendo a extremidade de absorção situando-se entre o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes, emitido pelo elemento a ser analisado, e o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, como a linha de padrão interna, é contido na amostra, uma chamada correção de matriz pode ser realizada seguindo-se a fórmula (9) abaixo, usando-se tal elemento em um fator de correção de matriz e medindo-se a intensidade dos raios-X fluorescentes de tal elemento:

[Fórmula 9]

$$W_i = \left(A \frac{I_F}{I_{disp}} + B \right) (1 + \sum \alpha_j W_j) \quad (9)$$

em que W_i representa o teor do elemento a ser analisado, A e

B representam constantes da curva analítica, α_j representa a constante de correção de matriz, e W_j representa o teor do elemento em um fator de correção de matriz.

A constante de correção de matriz α_j mostrada na fórmula (9) pode ser determinada experimentalmente por um cálculo de regressão, após medição ter sido feita de uma amostra padrão de uma composição conhecida, porém contendo o elemento a ser analisado e o elemento de um fator de correção de matriz ou, alternativamente, calculando-se a intensidade teórica dos raios-X dispersos e raios-X fluorescentes de acordo com o método FP. No último caso, o método será uma espécie de método de parâmetro semi-fundamental (método SFP) da técnica de curva analítica.

A curva analítica, exibida quando a correção padrão interna dos raios-X dispersos, de acordo com a presente invenção, foi feita usando-se um óleo lubrificante e um óleo que não é um óleo lubrificante como respectivas amostras de líquido, e, também, enxofre como um elemento a ser analisado e cálcio como um elemento de um fator de correção de matriz e, também, usando-se os raios-X dispersos de comprimento de onda de 0,1607 nm, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários como a linha de padrão interna, é mostrada na Fig. 9. A curva analítica mostrada na Fig. 9 torna claro que, a influência que pode ser realizada pela composição da amostra, poderia apropriadamente ser removida pela correção. Deve ser observado que, embora nada tenha sido feito durante a preparação da curva analítica mostrada na fig. 9, mesmo quando a amostra contém um elemento tendo uma extremidade de absorção em um sítio externo a um sítio entre os respectivos comprimentos de onda dos raios-X fluorescentes, emitidos pelo elemento a ser analisado, e o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários como a linha de padrão interna, para fins de uma outra análise precisa é desejável utilizar-se tal elemento como um elemento de um fator de correção de matriz, para medir

a intensidade dos seus raios-X fluorescentes e, então, realizar a correção de matriz de acordo com a fórmula (9) referida acima.

De acordo com o método da presente invenção, como acima totalmente descrito, uma vez que o método de padrão interno dos raios-X dispersos, em que os raios-X dispersos 12 provocados pelos raios-X contínuos incluídos nos raios-X primários de um comprimento de onda estabelecido em um valor, como acima descrito, como a linha de padrão interna, é aplicado à amostra de líquido 3A contendo, como componentes principais, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio, a linha de padrão interna pode precisamente refletir a composição da amostra de líquido 3A, e a concentração do elemento a ser analisado, que tem o número atômico variando de 9 a 20, pode ser precisamente calculada.

Deve ser observado que, embora na descrição precedente a forma de realização da presente invenção, em que o método de curva analítica é utilizado, tenha sido descrita, a presente invenção pode ser igualmente aplicada ao método de analisar fluorescência de raio-X, em que o método de parâmetro fundamental e, mesmo no caso, funções e efeitos similares àqueles descritos antes, podem ser igualmente obtidos. Por exemplo, a curva de sensibilidade desejável do aparelho, que foi obtida em conexão com a relação entre a intensidade da linha S – $K\alpha$ dos raios-X fluorescentes (comprimento de onda de 0,5373 nm), exibida pelo elemento a ser analisado, e a intensidade dos raios-X dispersos (comprimento de onda de 0,1344 nm), provocada pelos raios-X contínuos dos raios-X primários como a linha de padrão interna, quando a medição foi realizada com vários óleos usados como amostras de líquido, é mostrada na fig. 10. Será prontamente compreendido que mesmo no método de analisar fluorescência de raio-X, utilizando-se o método de parâmetro fundamental, a correção padrão interna dos raios-X dispersos, de acordo com a presente invenção, é eficaz para apropriadamente remover a

influência realizada pela composição da amostra.

A correlação entre o grau de precisão (ppm) e o número recíproco $1/\lambda$ (1/nm) do comprimento de onda dos raios-X dispersos usados como a linha de padrão interna causada pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, que é exibida na curva analítica de enxofre (número atômico sendo 16) em nível de 500 ppm, preparada efetuando-se a correção de padrão interno dos raios-X dispersos de acordo com a presente invenção, é mostrada na fig. 11. De acordo com o diagrama mostrado na fig. 11, o grau de precisão é de 15 ppm ou menor, em um comprimento de onda dentro da faixa de 0,1042 a 0,2505 nm dos raios-X dispersos provocados pelos raios-X contínuos dos raios-X primários e, com base nisto, no método de analisar fluorescência de raio-X de acordo com a forma de realização precedente da presente invenção, o comprimento de onda dos raios-X dispersos provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários é escolhido para ser um valor dentro da faixa de 0,1042 a 0,2505 nm em relação ao elemento da amostra de líquido, tendo o número atômico variando de 9 a 20, com enxofre tomado como um centro. Também o diagrama da fig. 11 torna claro que, uma vez que o grau de precisão é de 5 ppm ou menor, em um comprimento de onda dentro da faixa de 0,123 a 0,193 nm do comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos dos raios-X primários, é preferivelmente estabelecido em um valor dentro da faixa de 0,123 a 0,193 nm em relação ao elemento na amostra de líquido, tendo o número atômico variando de 15 a 17, com enxofre tomado como um centro.

Embora a presente invenção tenha sido totalmente descrita em combinação com as suas formas de realização preferidas com referência aos desenhos anexos, que são usados somente para fins de ilustração, aqueles hábeis na arte prontamente conceberão numerosas mudanças e modificações dentro da estrutura de obviedade sob a leitura do relatório apresentado da

presente invenção. Portanto, tais mudanças e modificações são, a menos que se desviem do escopo da presente invenção, como asseguradas pelas reivindicações anexas, para ser interpretadas como incluídas aqui.

[Numerais de Referência]

- | | |
|----|--|
| 5 | 1: Fonte de raio-X |
| | 2. Raios-x primários |
| | 3. Amostra |
| | 3A. Amostra de líquido |
| | 4. Raios-X fluorescentes |
| 10 | 9. Unidade de detecção |
| | 10. Unidade de cálculo |
| | 11. Unidade de entrada |
| | 12. Raios-X dispersos provocados por raios-X contínuos |
- incluídos nos raios-X primários

REIVINDICAÇÕES

1. Método de analisar fluorescência de raio-X, caracterizado pelo fato de compreender:

5 irradiar com raios-X primários uma amostra de líquido contendo, como componentes principais, hidrogênio e pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de carbono, oxigênio e nitrogênio e aplicar um método de padrão interno de raios-X dispersos utilizando raios-X dispersos provocados por raios-X contínuos nos raios-X primários como uma linha de padrão interna;

10 medir a intensidade dos raios-X fluorescentes, emitida por cada um dos elementos a serem analisados e estando contidos na amostra de líquido e tendo o número atômico variando de 9 a 20, e a intensidade dos raios-X dispersos da amostra de líquido, que são provocados por raios-X contínuos dos raios-X primários, e que são usados como linha de padrão interna; e

15 calcular a concentração de cada um dos elementos na amostra de líquido, com base na relação entre a intensidade medida dos raios-X fluorescentes, emitida por cada um dos elementos, e a intensidade medida dos raios-X dispersos, provocada pelos raios-X contínuos nos raios-X primários e usados como linha de padrão interna;

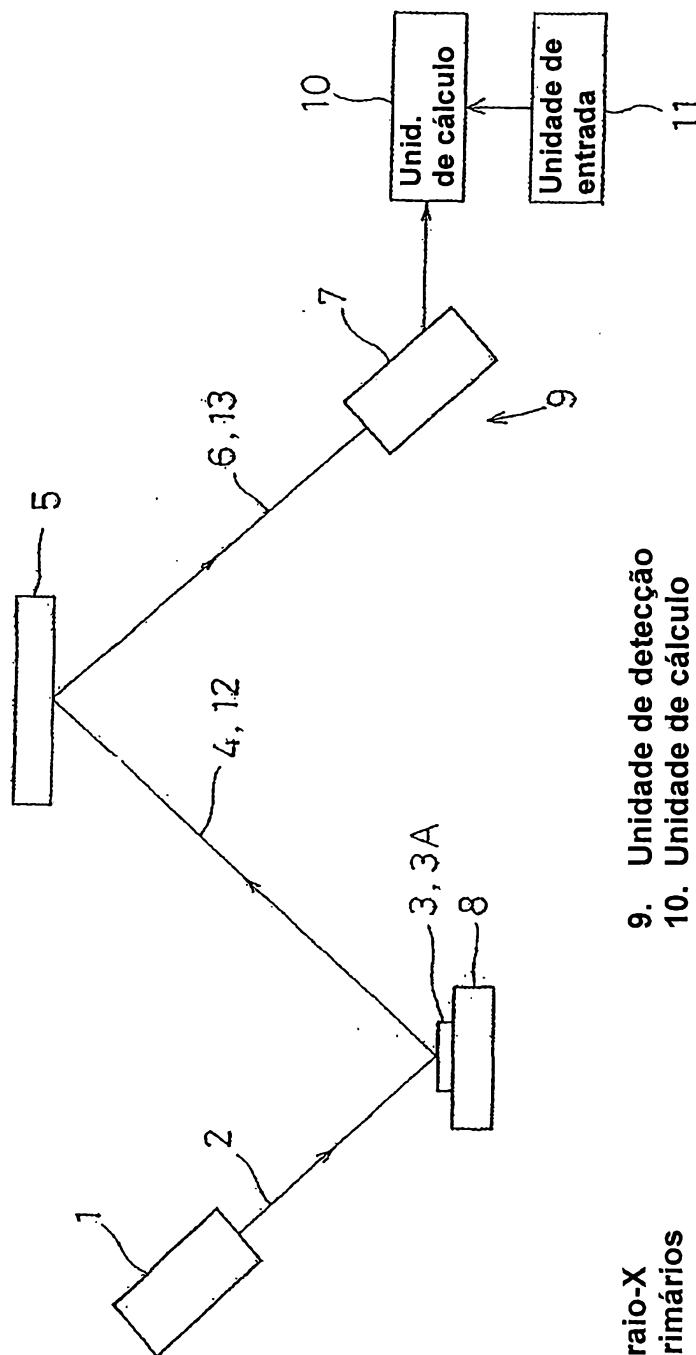
20 em que o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos nos raios-X primários e usados como linha de padrão interna, é assim escolhido a fim de ser mais curto do que o comprimento de onda dos raios-X fluorescentes, emitido por cada um dos elementos, e é assim estabelecido que se todos os raios-X fluorescentes, gerados a partir do elemento na amostra tendo uma espessura infinita, e os raios-X dispersos, provocados pelos raios-X contínuos nos raios-X primários e usados como linha de padrão interno, são detectados sem serem blindados, a intensidade medida dos raios-X dispersos, causada pelos raios-X contínuos

nos raios-X primários e usados como linha de padrão interno, e o seu coeficiente de absorção de massa, são inversamente proporcionais entre si dentro da faixa de variação de uma composição da amostra de líquido.

2. Método de analisar fluorescência de raio-X de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos nos raios-X primários e usado como linha de padrão interno, ser escolhido para estar dentro da faixa de 0,1042 a 0,2505 nm.

3. Método de analisar fluorescência de raio-X de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o comprimento de onda dos raios-X dispersos, provocado pelos raios-X contínuos nos raios-X primários e usado como linha de padrão interno, ser escolhido para estar dentro da faixa de 0,123 a 0,193 nm em relação ao elemento contido na amostra de líquido e tendo o número atômico variando de 15 a 17.

FIG. 1



- | | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| 1. Fonte de raio-X | 9. Unidade de detecção |
| 2. Raios-x primários | 10. Unidade de cálculo |
| 3. Amostra | 11. Unidade de entrada |
| 3A. Amostra de líquido | 12. Raios-X dispersos provocados por |
| 4. Raios-X fluorescentes | raios-X contínuos incluídos nos |
| | raios-X primários |

FIG. 2

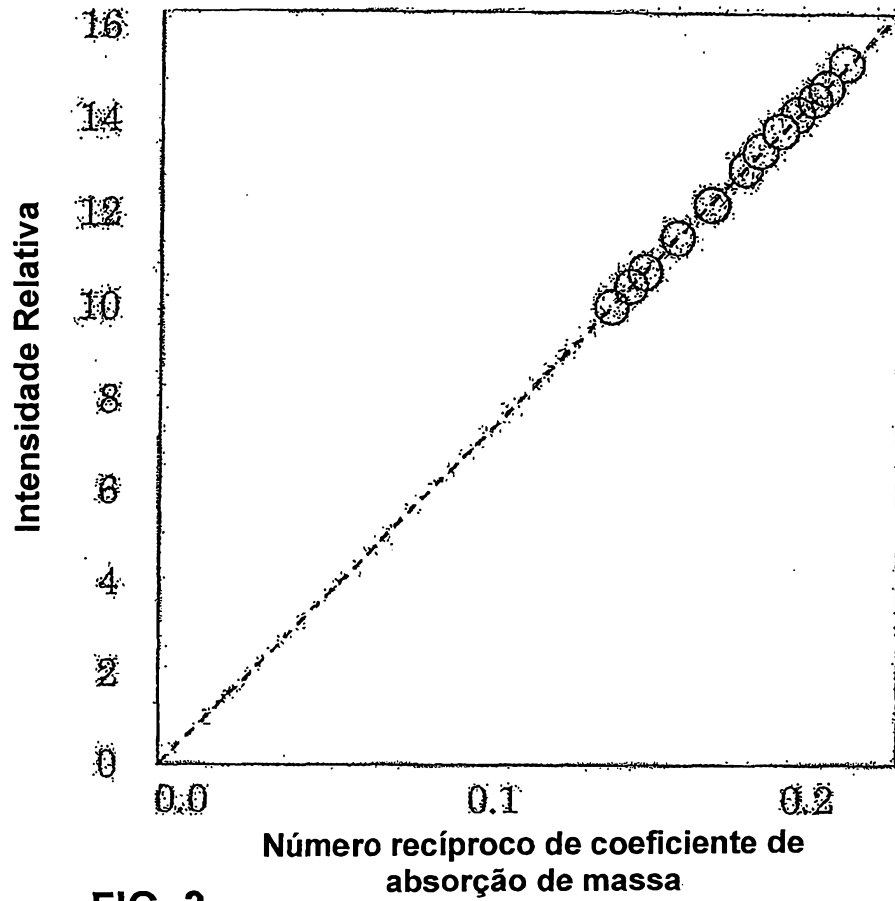


FIG. 3

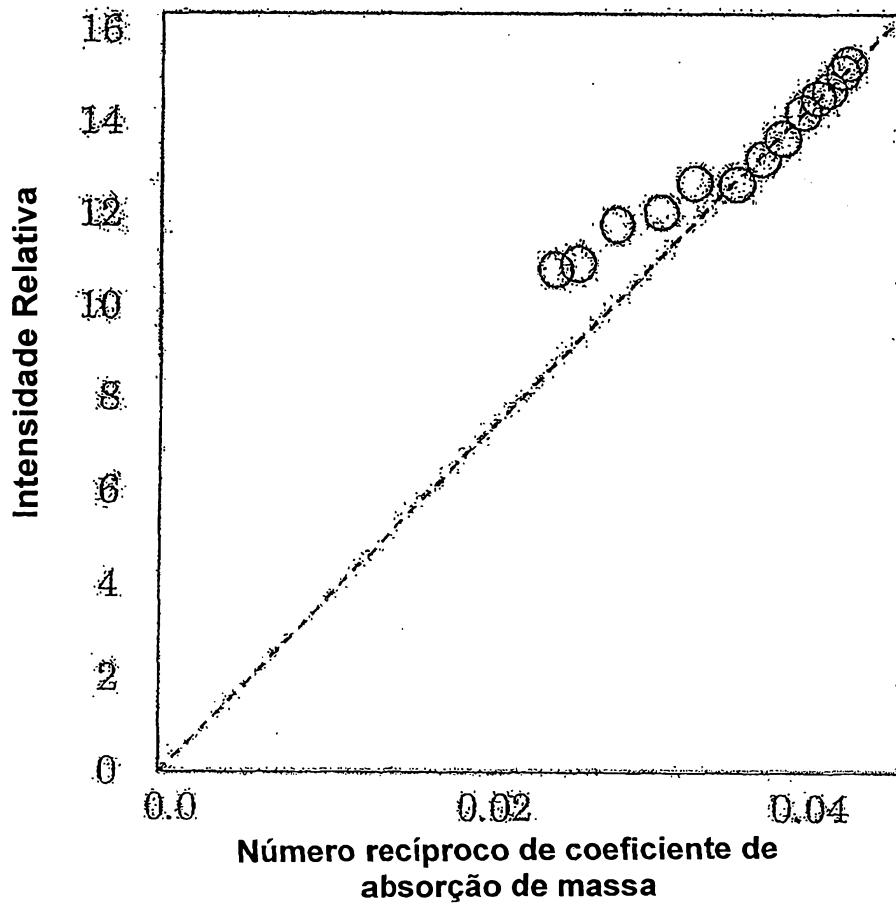


Fig. 4

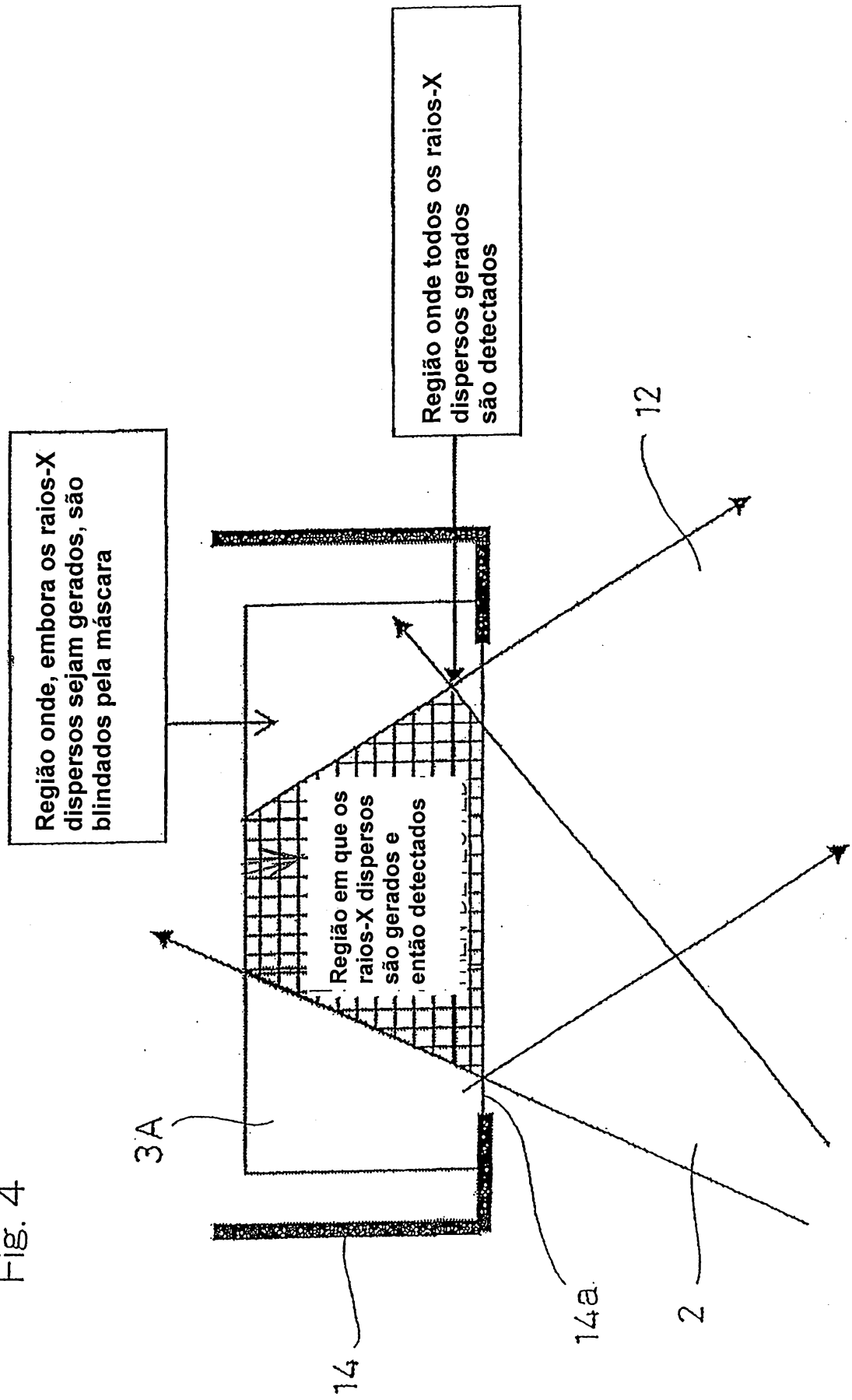


FIG. 5A

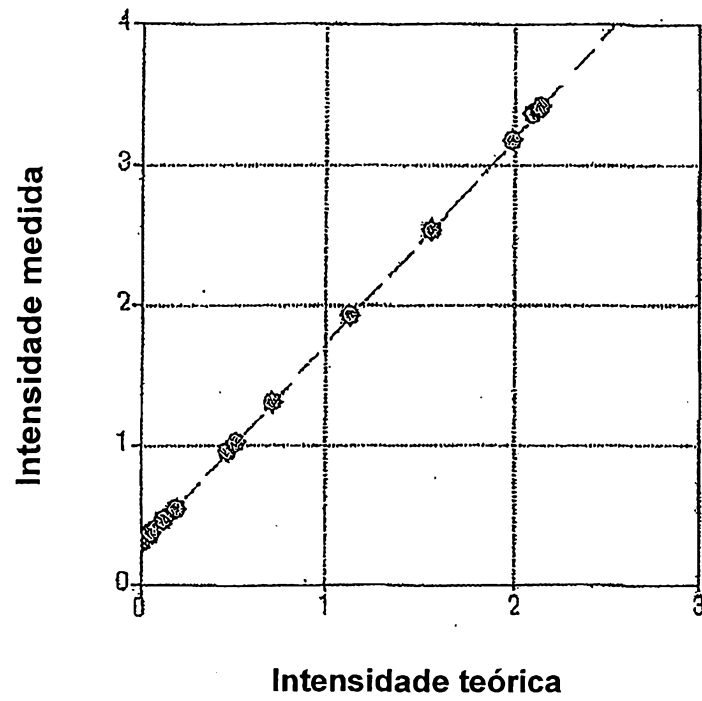


FIG. 5B

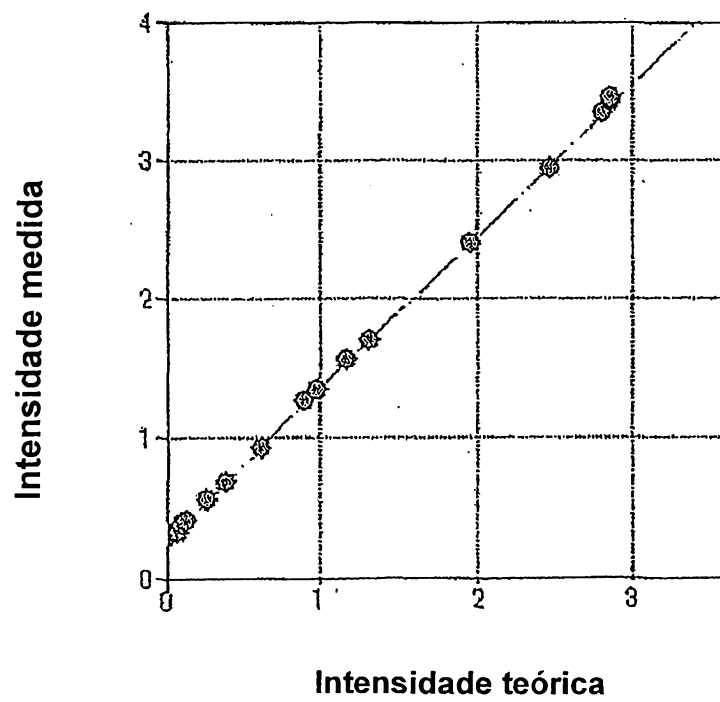


FIG. 6

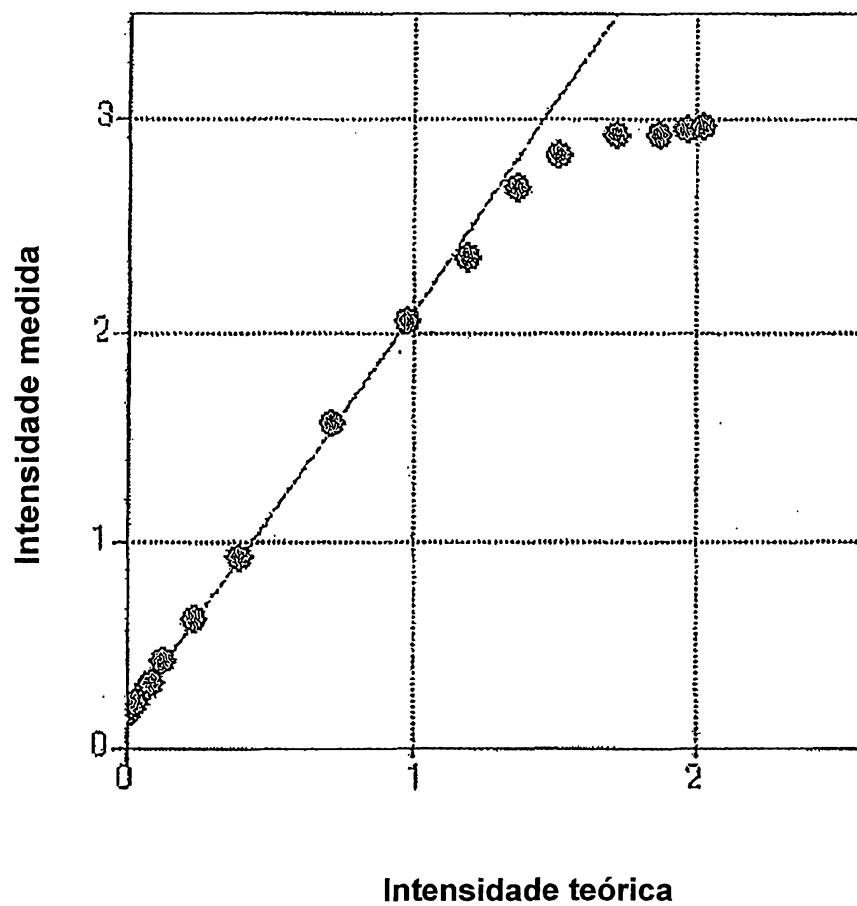


FIG. 7

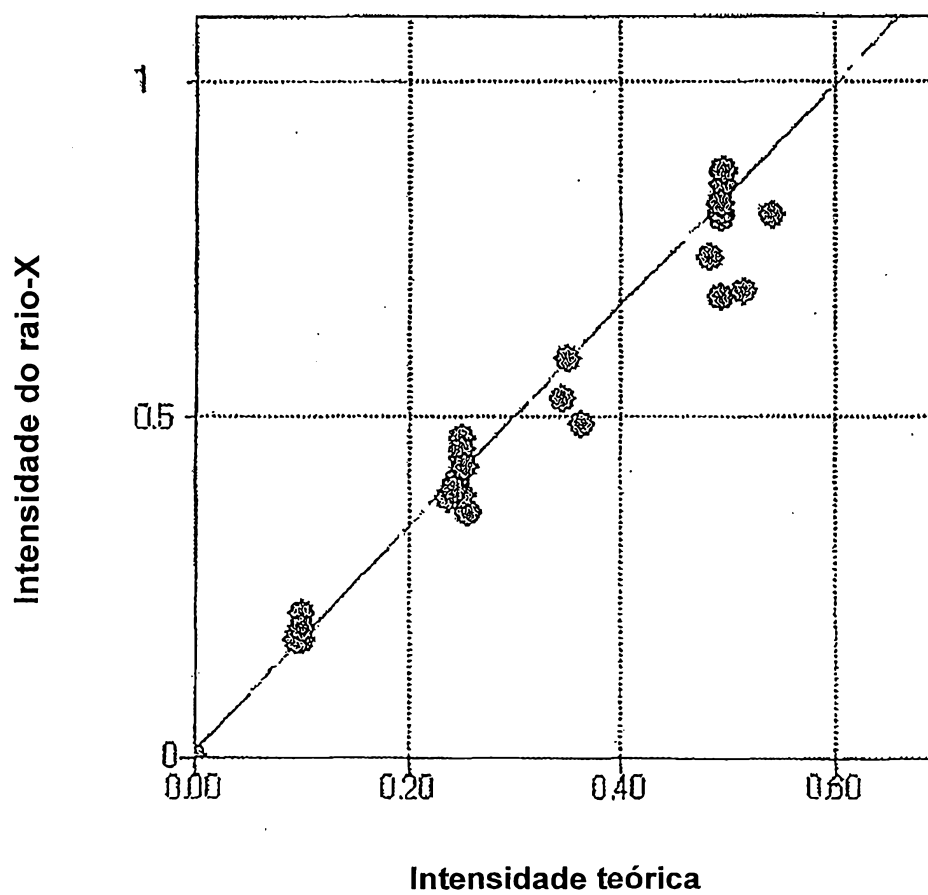


FIG. 8

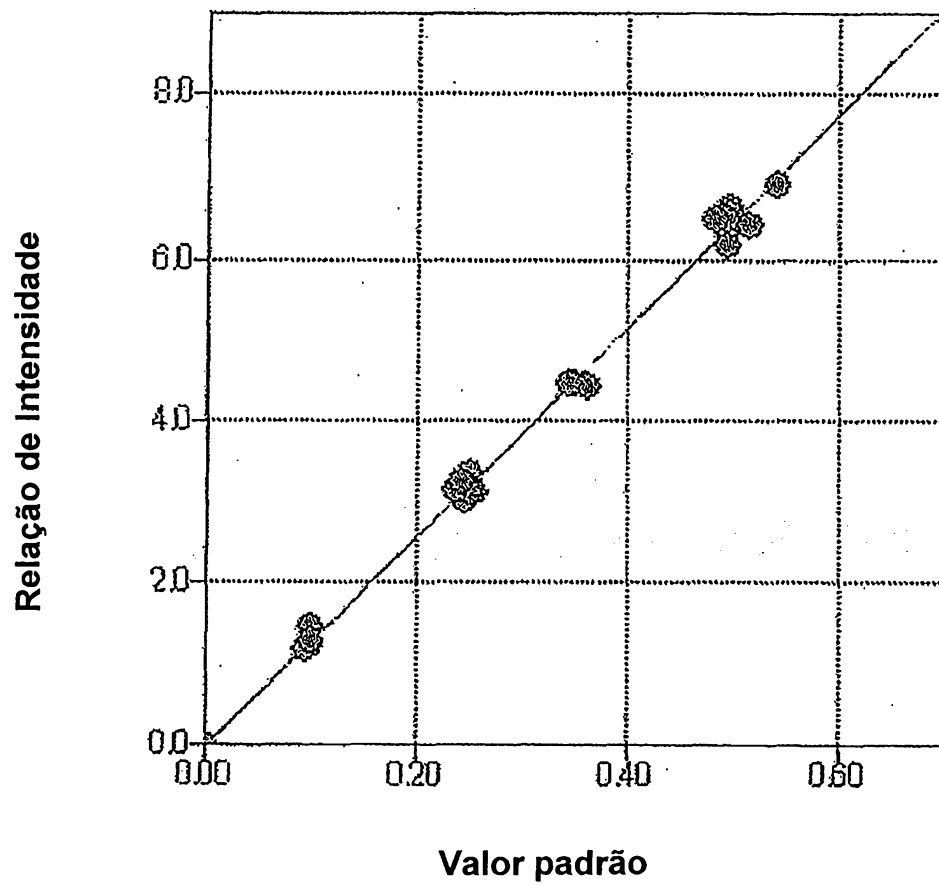


FIG. 9

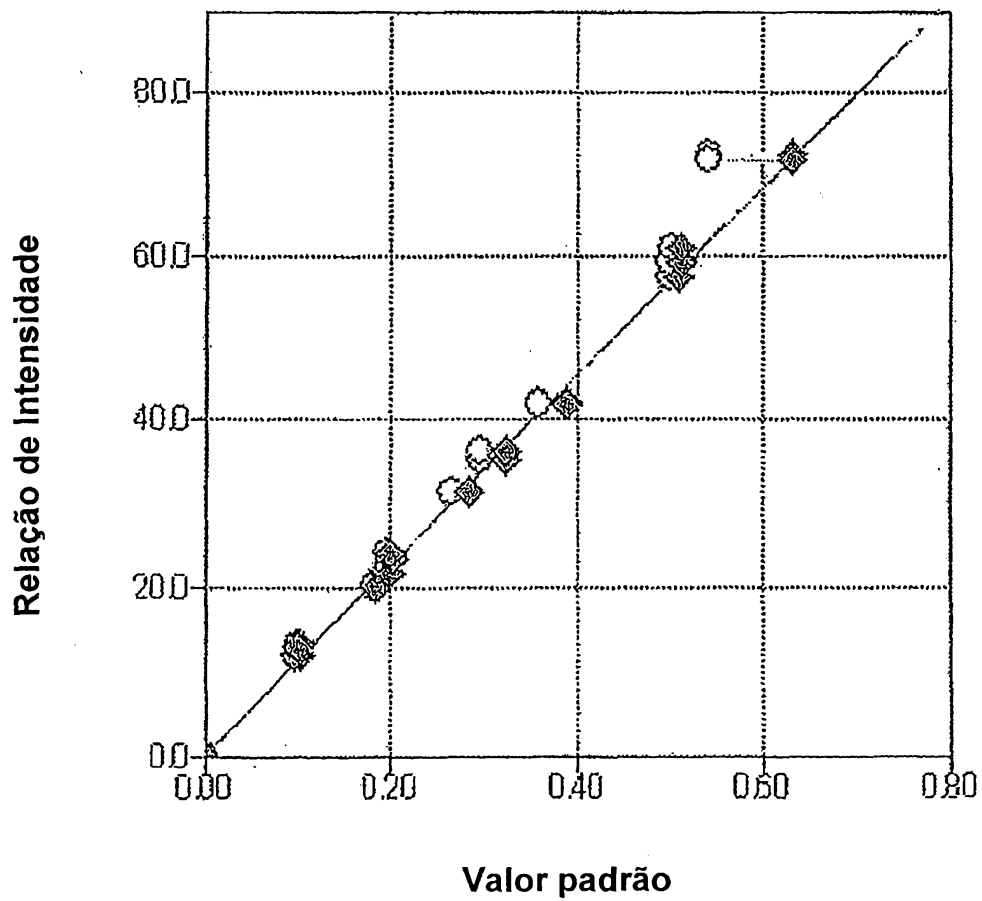


FIG. 10

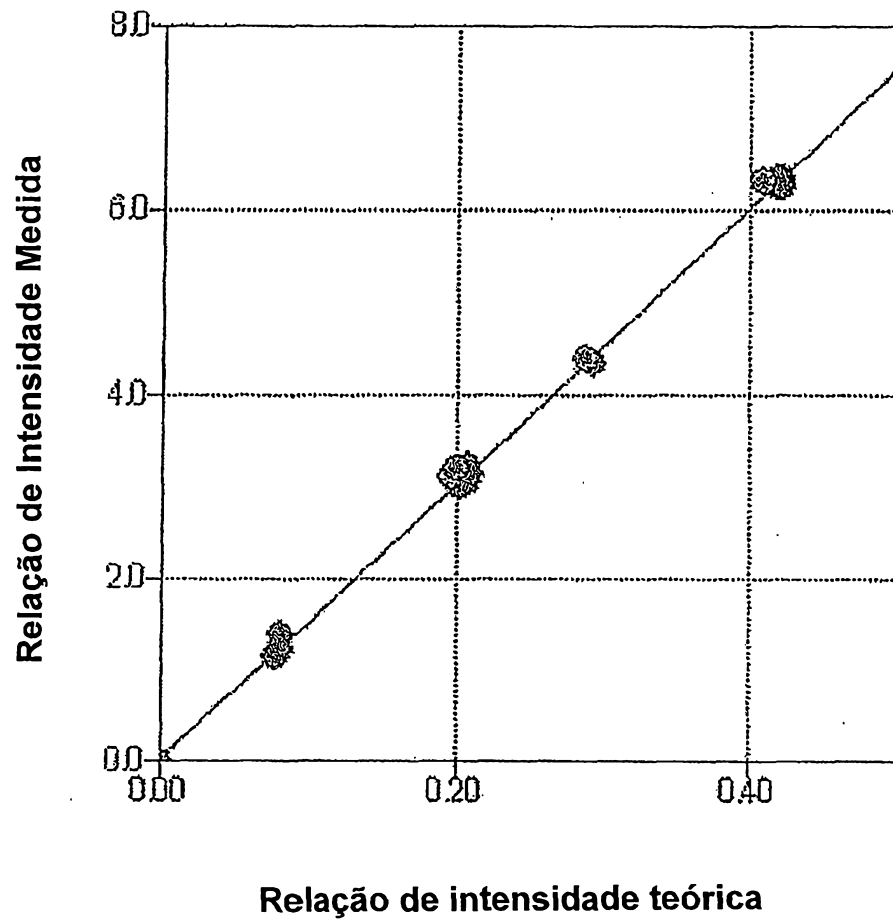


Fig. 11

Correlação entre número recíproco do comprimento de onda e precisão de calibração

