

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 988**

51 Int. Cl.:

**G01N 23/223** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2013 PCT/JP2013/075569**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14192173**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2013 E 13885621 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 2998730**

54 Título: **Analizador de fluorescencia de rayos X**

30 Prioridad:

**27.05.2013 JP 2013110689**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**25.11.2020**

73 Titular/es:

**SHIMADZU CORPORATION (100.0%)  
1, Nishinokyo-Kuwabaracho Nakagyo-ku  
Kyoto-shi, Kyoto 604-8511, JP**

72 Inventor/es:

**FURUKAWA, HIROAKI y  
KOBAYASHI, KANJI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 795 988 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

Analizador de fluorescencia de rayos X

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un espectrómetro de fluorescencia de rayos X que detecta la longitud de onda (energía) y la intensidad de un pico de rayos X fluorescentes que se genera a partir de una muestra sólida, en polvo o líquida cuando la muestra se irradia con un rayo X y realiza, por tanto, un análisis cualitativo/cuantitativo de los componentes del elemento de luz cuyo número atómico es inferior a 23 en la muestra.

### Técnica anterior

Un espectrómetro de fluorescencia de rayos X irradia una muestra en una cámara de análisis con un rayo X primario emitida por una fuente de rayos X, detecta un rayo X fluorescente emitida por la muestra irradiada por medio de un detector, mide la longitud de onda (energía) y la intensidad de un pico de rayos X fluorescentes y realiza, por tanto, un análisis cualitativo/cuantitativo de los componentes del elemento en la muestra. En el presente documento, si el aire atmosférico existe en una trayectoria óptica de los rayos X primarios de la fuente de rayos X a la muestra, así como en una trayectoria óptica de los rayos X fluorescentes de la muestra al detector, el rayo X primario y el rayo X fluorescente son absorbidos y atenuados por el aire atmosférico. En concreto, los elementos de luz cuyo número atómico es inferior a 23 generan un rayo X fluorescente con una longitud de onda larga (baja energía), y están fuertemente influenciados por dicha absorción por el aire atmosférico. Para lidiar con esto, en el caso en el que los elementos de luz están contenidos en un objetivo de análisis, la atmósfera dentro de la cámara de análisis se reemplaza con gas helio que absorbe menos rayos X que el aire atmosférico.

La cámara de análisis está provista de un puerto de suministro de gas y una salida de gas, y se suministra gas helio desde el puerto de suministro de gas mientras el aire atmosférico se expulsa de la salida de gas, por lo que la atmósfera dentro de la cámara de análisis se reemplaza con el gas helio. Además del puerto de suministro de gas y la salida de gas, la cámara de análisis está provista de partes abiertas, como un puerto de introducción para los rayos X primarios emitidos por la fuente de rayos X y un puerto de detección para el detector. Por tanto, convencionalmente, para evitar que los gases entren y salgan por las partes abiertas, las partes abiertas están cubiertas por una fina película orgánica, por lo que el trabajo de reemplazo de gas helio se hace más eficaz (véase la literatura de patentes 1).

En el método convencional mencionado anteriormente, sin embargo, aunque se usan películas orgánicas que absorben menos rayos X, los elementos de luz, que emiten un rayo X fluorescente con una longitud de onda más larga (menor energía) por irradiación con el rayo X primario, están significativamente influenciados por la absorción de rayos X debido a la existencia de películas orgánicas en la trayectoria óptica de los rayos X primarios y en la trayectoria óptica de los rayos X fluorescentes.

La literatura de patentes 2 desvela un dispositivo de análisis de elementos, que puede usarse para obtener mediciones precisas incluso en condiciones ambientales desfavorables.

### Listado de citas

LITERATURA DE PATENTES

[Literatura de patentes 1] documento JP 2001-349852 A  
[Literatura de patentes 2] documento US 2008/212736 A1

### Sumario de la invención

#### Problema técnico

La presente invención tiene el objetivo de proporcionar un espectrómetro de fluorescencia de rayos X capaz de mejorar la precisión del análisis de elementos de luz cuyo número atómico sea menor que 23 y hacer que el reemplazo de gas helio para el interior de una cámara de análisis sea más eficaz.

#### Solución al problema

Un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con la presente invención, que se ha realizado para lograr el objeto mencionado anteriormente, incluye:

- a) una fuente de rayos X para irradiar una muestra con un rayo X primario;
- b) un detector para detectar un rayo X fluorescente que es emitida desde la muestra cuando la muestra se irradia con el rayo X primario;

c) una cámara de análisis que tiene un puerto de introducción para los rayos X primarios emitidos desde la fuente de rayos X y un puerto de detección para el detector, la cámara de análisis limita un espacio cerrado que incluye una trayectoria óptica de los rayos X primarios del puerto de introducción a la muestra y una trayectoria óptica de los rayos X fluorescentes de la muestra al puerto de detección;

5 d) primeros medios de introducción para introducir gas helio en la cámara de análisis a través del puerto de introducción;

e) segundos medios de introducción para introducir gas helio en la cámara de análisis a través del puerto de detección; y

10 f) medios de control de caudal para controlar un caudal del gas helio que es introducido en la cámara de análisis por cada uno de los primeros medios de introducción y los segundos medios de introducción.

En el espectrómetro de fluorescencia de rayos X mencionado anteriormente, es preferible que los medios de control de caudal incluyan: primeros medios de control de caudal para controlar el caudal del gas helio que es introducido en la cámara de análisis mediante los primeros medios de introducción; y segundos medios de control de caudal para controlar el caudal del gas helio que es introducido en la cámara de análisis mediante los segundos medios de introducción. De acuerdo con dicha configuración, el caudal del gas helio que es introducido en la cámara de análisis a través de cada puerto de introducción y el puerto de detección se puede ajustar según corresponda, dependiendo de las posiciones, estructuras u otros factores relacionados con el puerto de introducción y el puerto de detección.

20 Por otra parte, es preferible que: los primeros medios de introducción incluyan una primera tubería de introducción que tenga una parte de extremo del lado de entrada conectada a una fuente de suministro de gas helio y una parte de extremo del lado de salida conectada al puerto de introducción; los segundos medios de introducción incluyan un segundo tubo de introducción que tiene una parte del extremo del lado de entrada conectada a la fuente de suministro de gas helio y una parte del extremo del lado de salida conectada al puerto de detección; y el espectrómetro de fluorescencia de rayos X incluya además medios de introducción de aire atmosférico para introducir a la fuerza un aire atmosférico en la cámara de análisis desde al menos una de la primera tubería de introducción y la segunda tubería de introducción.

30 De acuerdo con dicha configuración, se puede reducir el tiempo requerido para reemplazar el gas helio en la cámara de análisis con el aire atmosférico. Por otra parte, el gas de helio que queda en el puerto de introducción y el puerto de detección se puede reemplazar de forma confiable con el aire atmosférico y, por lo tanto, las influencias del gas de helio cuando la muestra se analiza bajo el aire atmosférico se pueden eliminar.

### 35 **Efectos ventajosos de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan los primeros medios de introducción y los segundos medios de introducción, y es introducido gas helio desde el puerto de introducción para el rayo X primario y el puerto de detección para el detector que son partes abiertas de la cámara de análisis. Por tanto, en el interior de estas partes abiertas en las que el reemplazo de gas es convencionalmente difícil, la atmósfera puede ser reemplazada eficientemente con gas helio. Por consiguiente, el tiempo antes de que la intensidad de rayos X fluorescentes de cada elemento de luz detectado por el detector se estabilice desde el inicio de la introducción de gas helio puede reducirse, se puede reducir el tiempo de análisis y se puede mejorar la capacidad de procesamiento de análisis.

45 Por otra parte, las tasas de reemplazo de gas helio del puerto de introducción para el rayo X primario y el puerto de detección para el detector se mejoran en comparación con las de los casos convencionales. Por tanto, aumenta la intensidad de los rayos X fluorescentes de cada elemento de luz detectado por el detector, y se puede mejorar la sensibilidad del análisis y la precisión del análisis.

50 Así mismo, a diferencia de los espectrómetros convencionales de fluorescencia de rayos X, no existe un miembro que absorba los rayos X en las trayectorias ópticas de los rayos X primarios y los rayos X fluorescentes. Por tanto, la disminución de la intensidad de los rayos X primarios irradiados a la muestra y de la intensidad de los rayos X fluorescentes emitidos por la muestra y detectados por el detector, y se evita la pérdida de precisión del análisis cualitativo/cuantitativo de los componentes del elemento de luz cuyo número atómico es inferior a 23 en la muestra se mejora aún más.

### 55 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un diagrama de configuración esquemática de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con una primera realización de la presente invención.

60 La Figura 2A es un diagrama que ilustra una relación entre un índice de flujo de gas helio y un índice de reemplazo de gas helio cuando es introducido gas helio en una cámara de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X convencional, y la Figura 2B es un diagrama que ilustra una relación entre un caudal de gas helio y una velocidad de reemplazo de gas helio cuando es introducido gas helio en una cámara del espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con la presente realización.

65 La Figura 3A es un diagrama que ilustra un cambio temporal en la intensidad de rayos X fluorescentes (Na-K $\alpha$ ) del espectrómetro de fluorescencia de rayos X convencional, y la Figura 3B es un diagrama que ilustra un

cambio temporal en la intensidad de Na-K $\alpha$  del espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con la presente realización.

La Figura 4A es un diagrama que ilustra un cambio temporal en la intensidad de rayos X fluorescentes (S-K $\alpha$ ) del espectrómetro de fluorescencia de rayos X convencional, y la Figura 4B es un diagrama que ilustra un cambio temporal en la intensidad de rayos X fluorescentes (S-K $\alpha$ ) del espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con la presente realización.

La Figura 5 es un diagrama de configuración esquemática del espectrómetro de fluorescencia de rayos X convencional.

La Figura 6 es un diagrama de configuración esquemática de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con una segunda realización de la presente invención.

La Figura 7 es un diagrama de configuración esquemática de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con una tercera realización de la presente invención.

La Figura 8 es un diagrama de configuración esquemática de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con una cuarta realización de la presente invención.

### Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo en el presente documento, algunas realizaciones específicas de la presente invención se describen con referencia a los dibujos.

[Primera realización]

La Figura 1 es un diagrama que ilustra una configuración esquemática de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con una primera realización de la presente invención. El espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10 de la presente realización es un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de tipo bajo irradiación, e incluye: un tubo de rayos X 12 para generar un rayo X primario; un detector 13 (por ejemplo, un detector de semiconductores, un contador proporcional) para detectar un rayo X fluorescente (rayo X secundario) generada a partir de una muestra; una etapa de muestra 14 que tiene un puerto de paso de rayos X 141, y otros componentes.

Una parte inferior de la etapa de muestra 14 está provista de una cámara de análisis 16. La cámara de análisis 16 está provista de un puerto de introducción 17 para el rayo X primario y un alojamiento 18 al que está unido una parte de extremo delantero del detector 13. El rayo X primario emitida por el tubo de rayos X 12 ingresa a la cámara de análisis 16 desde el puerto de introducción 17, pasa a través de la cámara de análisis 16, y se irradia a una muestra S retenida por la etapa de muestra 14 a través del puerto de paso 141. Por otra parte, el extremo delantero del alojamiento 18 está provisto de un puerto de detección 181, y el rayo X fluorescente que es emitida desde la muestra S y sale del puerto de paso 141 pasa a través de la cámara de análisis 16, y entra al detector 13 a través del puerto de detección 181.

El interior de la cámara de análisis 16 está en comunicación con un cilindro de gas helio 22 que es una fuente de suministro de gas helio, a través de una tubería de introducción 20. Una válvula de control de caudal 24 está configurada en la tubería de introducción 20, El grado de apertura de la válvula de control de caudal 24 se ajusta mediante una instrucción de un dispositivo de control 25, y es introducido gas helio a un caudal apropiado en la cámara de análisis 16.

Un casquillo de guía 171 está unido a una pared inferior 161 de la cámara de análisis 16 cerca del puerto de introducción 17, y el casquillo de guía 171 está provisto de un primer puerto de introducción de gas 162.

Por otra parte, el alojamiento 18 está provisto de un segundo puerto de introducción de gas 164. El tubo de introducción 20 que se extiende desde el cilindro de gas de helio 22 está ramificado en dos mitades, y las partes de extremo de las tuberías de derivación 201 y 202 están conectadas al primer puerto de introducción de gas 162 y al segundo puerto de introducción de gas 164, respectivamente. La tubería ramificada 201 y la tubería ramificada 202 corresponden a una primera tubería de introducción y una segunda tubería de introducción de la presente invención, respectivamente. La válvula de control de caudal 24 se establece en la tubería de introducción 20 aguas arriba (en el lado del cilindro de gas de helio 22) de las tuberías de derivación 201 y 202.

En el espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10 configurado como se ha descrito anteriormente, se examinó una tasa de reemplazo de gas helio (tasa de reemplazo de He) cuando se introdujo gas helio en la cámara de análisis 16 mientras se cambió la tasa de flujo de gas helio desde la tubería de introducción 20. En el presente documento, una muestra de polvo de sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) obtenido mediante el trabajo en prensa, y la tasa de reemplazo de He se obtuvo de la siguiente manera a partir de los valores (valores de medición reales) obtenidos midiendo una intensidad de Na-K $\alpha$  y una intensidad de S-K $\alpha$  bajo esta condición.

Las intensidades de rayos X fluorescentes de Na-K $\alpha$  y S-K $\alpha$  cuando la atmósfera dentro de la cámara de análisis 16 se reemplaza con gas helio se pueden expresar teóricamente mediante la Expresión (1) y Expresión (2) a continuación.

(Intensidad de Na-K $\alpha$ ) = (intensidad de Na-K $\alpha$  al vacío) x (tasa de atenuación de rayos X primarios) x (tasa de atenuación de Na-K $\alpha$ )... (1)

(Intensidad de S-K $\alpha$ ) = (intensidad de S-K $\alpha$  al vacío) x (tasa de atenuación de rayos X primarios) x (tasa de atenuación de S-K $\alpha$ )... (2)

En la Expresión (1) y la Expresión (2), la tasa de atenuación de los rayos X primarios y las tasas de atenuación de Na-K $\alpha$  y S-K $\alpha$  representan las tasas de atenuación por el gas helio. En otras palabras, en el caso en que la atmósfera dentro de la cámara de análisis 16 se reemplaza completamente (100 %) con gas helio, teóricamente, un valor obtenido multiplicando la intensidad de Na-K $\alpha$  al vacío por las tasas de atenuación de los rayos X primarios y Na-K $\alpha$  por gas helio es un valor de medición real de la intensidad de Na-K $\alpha$ , y un valor obtenido multiplicando el la intensidad de S-K $\alpha$  al vacío por las tasas de atenuación de los rayos X primarios y S-K $\alpha$  por el gas helio es un valor de medición real de la intensidad de S-K $\alpha$ .

Debido a que la intensidad de Na-K $\alpha$  y la intensidad de S-K $\alpha$  al vacío de un rayo X fluorescente emitida por sulfato de sodio, se conocen las tasas de atenuación de estos Na-K $\alpha$  y S-K $\alpha$  por gas helio, y la tasa de atenuación de los rayos X primarios por gas helio, la tasa (tasa de reemplazo de He) a la que se reemplaza el gas en la cámara 16 con gas helio puede obtenerse a partir de los valores de medición reales de Na-K $\alpha$  y S-K $\alpha$ .

En la actualidad, debido a que la atmósfera dentro de la cámara de análisis 16 bajo presión atmosférica se reemplaza con gas helio, los valores de medición reales de la intensidad de Na-K $\alpha$  y la intensidad de S-K $\alpha$  se ven influenciados debido a la absorción de los rayos X primarios y los rayos X fluorescentes por el aire atmosférico en la cámara de análisis 16. A la vista de esto, en la presente realización, una tabla de datos que muestra una relación entre: el valor de medición real de Na-K $\alpha$  y el valor de medición real de S-K $\alpha$ ; y la tasa de reemplazo de He fue creada considerando la atenuación de el rayo X primario, Na-K $\alpha$  y S-K $\alpha$  no solo por gas helio sino también por el aire atmosférico, y la tabla de datos se almacenó previamente en una memoria, por lo que la tasa de reemplazo de He se obtuvo del valor de medición real de Na-K $\alpha$  y el valor de medición real de S-K $\alpha$ .

La Figura 2A y la Figura 2B ilustran, cada una, una relación entre el caudal de gas helio y la velocidad de reemplazo de He. Por otra parte, la Figura 3A y la Figura 3B ilustran, cada una, un cambio en la intensidad de Na-K $\alpha$  desde un inicio de introducción de gas helio, y la Figura 4A y la Figura 4B ilustran, cada una, un cambio en la intensidad de S-K $\alpha$  desde el inicio de introducción de gas helio. La Figura 2A, Figura 3A y Figura 4A ilustran los resultados obtenidos por un espectrómetro de fluorescencia de rayos X convencional 100 (véase Figura 5; en lo sucesivo, denominado aparato convencional), y la Figura 2B, Figura 3B y Figura 4B ilustran los resultados obtenidos por el espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10 de la presente realización (en adelante, referido como un aparato actual), cuando es introducido gas helio desde el puerto de introducción de gas proporcionado en la pared inferior 161 de la cámara de análisis 16. Por otra parte, en la Figura 2A y la Figura 2B, el eje horizontal representa el caudal de He (L/min), y el eje vertical representa la tasa de reemplazo de He (%). Se supone en la Figura 2A y la Figura 2B que la intensidad de Na-K $\alpha$  y la intensidad de S-K $\alpha$  cuando el interior de la cámara de análisis 16 está en estado de vacío están representadas cada una por 100 %. Por otra parte, en la Figura 2A y la Figura 2B, la tasa de reemplazo de He en el lado del detector 13 (entre la muestra y el detector) está representada por \*, y la tasa de reemplazo de He en el lado primario (entre el tubo de rayos X y la muestra) está representada por  $\blacklozenge$ .

Como es evidente a partir de la Figura 2A y la Figura 2B, en el aparato convencional, la tasa de reemplazo de He en el lado primario fue menor que la del lado del detector 13 en cada tasa de flujo de He, y particularmente, la tasa de reemplazo de He en el lado primario fue extremadamente baja a una tasa de flujo de He de 0,5 a 1,5 L/min. En comparación, en el presente aparato, la tasa de reemplazo de He en el lado primario fue ligeramente menor que la del lado del detector 13 a una tasa de flujo de He de 0,5 a 1,5 L/min, pero se mejoró considerablemente. Por otra parte, las tasas de reemplazo de He en el lado del detector 13 y en el lado primario fueron sustancialmente iguales entre sí a las tasas de flujo de He de 1,5 L/min o más, y fueron iguales o superiores al 90 %.

Por otra parte, como se desprende de la Figura 3A, Figura 3B, Figura 4A, y Figura 4B, las intensidades de rayos X fluorescentes de Na-K $\alpha$  y S-K $\alpha$  del presente aparato fueron más altas que las del aparato convencional inmediatamente después del comienzo de la introducción de He, en cada flujo de He. Así mismo, en el aparato convencional, las intensidades de rayos X fluorescentes de Na-K $\alpha$  y S-K $\alpha$  no alcanzaron un estado de equilibrio (estable) incluso después del lapso de 300 segundos desde el inicio de la introducción de He. En comparación, en el presente aparato, las intensidades de rayos X fluorescentes de Na-K $\alpha$  y S-K $\alpha$  alcanzaron un estado de equilibrio después del lapso de aproximadamente 100 segundos desde el inicio de la introducción de He, a los caudales de He de 1,5 L/min o más. Por consiguiente, se entiende que el presente aparato puede reducir el tiempo requerido para el trabajo de reemplazo de He, en comparación con el aparato convencional.

Lo siguiente se entiende de lo anterior. En la presente realización, el primer puerto de introducción de gas 162 se proporciona cerca del puerto de introducción 17 para el rayo X primario, el segundo puerto de introducción de gas 164 se proporciona en el alojamiento 18 para el detector 13, y es introducido en la cámara de análisis 16 a través de este puerto de introducción 17 y el puerto de detección 181 para este detector 13. El reemplazo de gas helio es difícil para el puerto de introducción 17 para los rayos X primarios y el puerto de detección 181 para el detector 13 debido

a sus estructuras, y las tasas de reemplazo de He de estas porciones son bajas en casos convencionales. Por otro lado, en la presente realización, las tasas de reemplazo de He del puerto de introducción 17 y el puerto de detección 181 para el detector 13 se pueden mejorar. Como resultado, aumenta la intensidad de los rayos X fluorescentes de cada elemento de luz detectado por el detector 13 y, por lo tanto, se puede mejorar la sensibilidad de detección y la precisión del análisis. Por otra parte, debido a que es posible un reemplazo eficaz de gas helio para el puerto de introducción 17 y el puerto de detección 181 para el detector 13, el tiempo hasta que la intensidad de los rayos X fluorescentes se estabiliza (alcanza un estado de equilibrio) después de la introducción del gas helio puede reducirse, y el tiempo de análisis puede reducirse. Como resultado, se puede aumentar la cantidad de análisis de muestra por unidad de tiempo, y se puede mejorar la capacidad de medición de la muestra.

[Segunda realización]

La Figura 6 ilustra un espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10A de acuerdo con una segunda realización de la presente invención. En el espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10A, las válvulas de control de caudal 24A y 24B se ajustan a las tuberías ramificadas 201 y 202 de la tubería de introducción 20, respectivamente, en lugar de la válvula de control de caudal 24. Los grados de apertura de las válvulas de control de caudal 24A y 24B se ajustan individualmente mediante instrucciones del aparato de control 25. De acuerdo con dicha configuración, en la presente realización, la cantidad de gas helio que pasa a través de la tubería ramificada 201 y la tubería ramificada 202 se puede ajustar individualmente. Por tanto, por ejemplo, en el caso de que el puerto de introducción 17 tenga una estructura más complicada que la del puerto de detección 181 y el gas helio fluya con menos facilidad a la cámara de análisis 16 desde el puerto de introducción 17, el caudal de helio gaseoso en la tubería ramificada 201 está configurado para ser mayor que el de la tubería ramificada 202, por lo que la cantidad de gas helio que es introducido en la cámara de análisis 16 desde el puerto de introducción 17 puede igualarse a la cantidad de gas helio que es introducido en la cámara de análisis 16 desde el puerto de detección 181.

[Tercera realización]

La Figura 7 ilustra un espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10B de acuerdo con una tercera realización de la presente invención. El espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10B es diferente del espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10 de la primera realización en que: una válvula de control de conmutación 30 se establece en la tubería de introducción 20 entre el cilindro de gas de helio 22 y la válvula de control de caudal 24; y un compresor 32 está conectado a la válvula de control de conmutación 30. Cuando es introducido gas helio en la cámara de análisis 16, la válvula de control de conmutación 30 se conmuta para comunicar el cilindro de gas de helio 22 con la tubería de introducción 20. Cuando se realiza un análisis bajo el aire atmosférico, la válvula de control de conmutación 30 se conmuta para comunicar el compresor 32 con la tubería de introducción 20.

La presente realización puede producir las siguientes funciones y efectos. En otras palabras, en el caso en que se realice un análisis dentro del que la cámara de análisis 16 se reemplaza con gas helio, el siguiente análisis se realiza bajo el aire atmosférico, el interior de la cámara de análisis 16 (sistema óptico) está expuesto a la atmósfera, pero el gas helio que queda en el puerto de introducción 17 y el alojamiento 18 puede no descargarse completamente, y puede permanecer como gas residual. Si el análisis se realiza en este estado, la intensidad de rayos X fluorescentes de cada elemento de luz detectado por el detector 13 se vuelve más alta que en el caso en el que se realiza el análisis dentro del que la cámara de análisis 16 se reemplaza completamente con el aire atmosférico, y un resultado de análisis cuantitativo de cada elemento de luz varía dependiendo de la cantidad residual de gas helio. En un análisis cuantitativo utilizando un método de parámetro fundamental (FP), los resultados del análisis cuantitativo de elementos de luz influyen significativamente en los de otros elementos pesados, y por lo tanto, los resultados de análisis cuantitativos inestables de los elementos de luz no son preferibles.

Para lidiar con esto, en la presente realización, en el caso de que se realice un análisis bajo el aire atmosférico, el aire atmosférico puede ser introducido a la fuerza en la cámara de análisis 16 por el compresor 32. Por consiguiente, el gas de helio que queda en el puerto de introducción 17 y el alojamiento 18 en la parte del extremo delantero del detector 13 se puede reemplazar eficientemente con el aire atmosférico, y por lo tanto se puede mejorar la precisión del análisis cuantitativo. Por otra parte, se puede reducir el tiempo requerido para reemplazar la atmósfera dentro de la cámara de análisis 16 con el aire atmosférico.

[Cuarta realización]

La Figura 8 ilustra un espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10C de acuerdo con una cuarta realización de la presente invención. El espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10C tiene una configuración en la que la válvula de control de conmutación 30 y el compresor 32 se ajustan al tubo de introducción 20 del espectrómetro de fluorescencia de rayos X 10A (véase la Figura 6) de la segunda realización. Una configuración de este tipo puede producir también funciones y efectos similares a los producidos por el aparato 10B de acuerdo con la tercera realización.

La presente invención no se limita a las realizaciones mencionadas anteriormente, y puede modificarse de diversas maneras. Por ejemplo, en todas las realizaciones mencionadas anteriormente, la presente invención se aplica a un

- denominado espectrómetro de fluorescencia de rayos X de tipo bajo irradiación en el que la muestra colocada en la superficie superior de la etapa de muestra se irradia con el rayo X primario desde debajo de la etapa de muestra. Como alternativa, la presente invención también se puede aplicar a: un espectrómetro de fluorescencia de rayos X del tipo de irradiación superior en el que la muestra se irradia con el rayo X primario desde arriba; y un
- 5 espectrómetro de fluorescencia de rayos X de tipo irradiación lateral en el que la muestra se irradia con el rayo X primario desde el lado.

**Lista de signos de referencia**

10, 10A, 10B, 10C...	Espectrómetro de fluorescencia de rayos X
12...	Tubo de rayos X
13...	Detector
14...	Etapa de muestra
141...	Puerto de paso de rayos X
16...	Cámara de análisis
162...	Primer puerto de introducción
164...	Segundo puerto de introducción
18...	Alojamiento
181...	Puerto de detección
20...	Tubería de introducción
201, 202...	Tubería ramificada
22...	Cilindro de gas helio
24...	Válvula de control de caudal
25...	Dispositivo de control
30...	Válvula de control de conmutación
32...	Compresor

**REIVINDICACIONES**

1. Un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (10, 10A, 10B, 10C), que comprende:

- 5 a) una fuente de rayos X (12) para irradiar una muestra (S) con rayos X primarios;  
b) un detector (13) para detectar un rayo X fluorescente que es emitido desde la muestra, cuando se irradia la muestra con el rayo X primario;  
c) una cámara de análisis (16) que tiene un puerto de introducción (17) para los rayos X primarios emitidos desde la fuente de rayos X y un puerto de detección (181) para el detector, limitando la cámara de análisis (16) un espacio cerrado que incluye una trayectoria óptica de los rayos X primarios desde el puerto de introducción (17) a la muestra (S) y una trayectoria óptica de los rayos X fluorescentes de la muestra (S) al puerto de detección (181);  
10 d) primeros medios de introducción (201, 162) para introducir gas helio en la cámara de análisis (16) a través del puerto de introducción (17);  
15 e) segundos medios de introducción (202, 164) para introducir gas helio en la cámara de análisis (16) a través del puerto de detección (181); y  
f) medios de control de caudal (24, 24A, 24B) para controlar un caudal del gas helio que es introducido en la cámara de análisis (16) por cada uno de los primeros medios de introducción (201, 162) y de los segundos medios de introducción (202, 164).

20 2. El espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los medios de control del caudal incluyen: primeros medios de control del caudal (24A) para controlar el caudal del gas helio que es introducido en la cámara de análisis (16) por los primeros medios de introducción (201, 162); y segundos medios de control de caudal (24B) para controlar el caudal del gas helio que es introducido en la cámara de análisis (16),  
25 mediante los segundos medios de introducción (202, 164).

3. El espectrómetro de fluorescencia de rayos X de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que los primeros medios de introducción (201, 162) incluyen un primer tubo de introducción (201), que tiene una parte de extremo del lado de entrada, conectada a una fuente de suministro de gas helio (22), y una parte de extremo del  
30 lado de salida conectada al puerto de introducción (17),  
los segundos medios de introducción (202, 164) incluyen un segundo tubo de introducción (202), que tiene una parte del extremo del lado de entrada conectada a la fuente de suministro de gas helio (22) y una parte del extremo del lado de salida conectada al puerto de detección (181), y el espectrómetro de fluorescencia de rayos X que comprende además medios de introducción de aire atmosférico (30, 32) para introducir a la fuerza un aire atmosférico en la cámara de análisis (16) desde al menos una de la primera tubería de introducción (201) y la  
35 segunda tubería de introducción (202).

Fig. 1

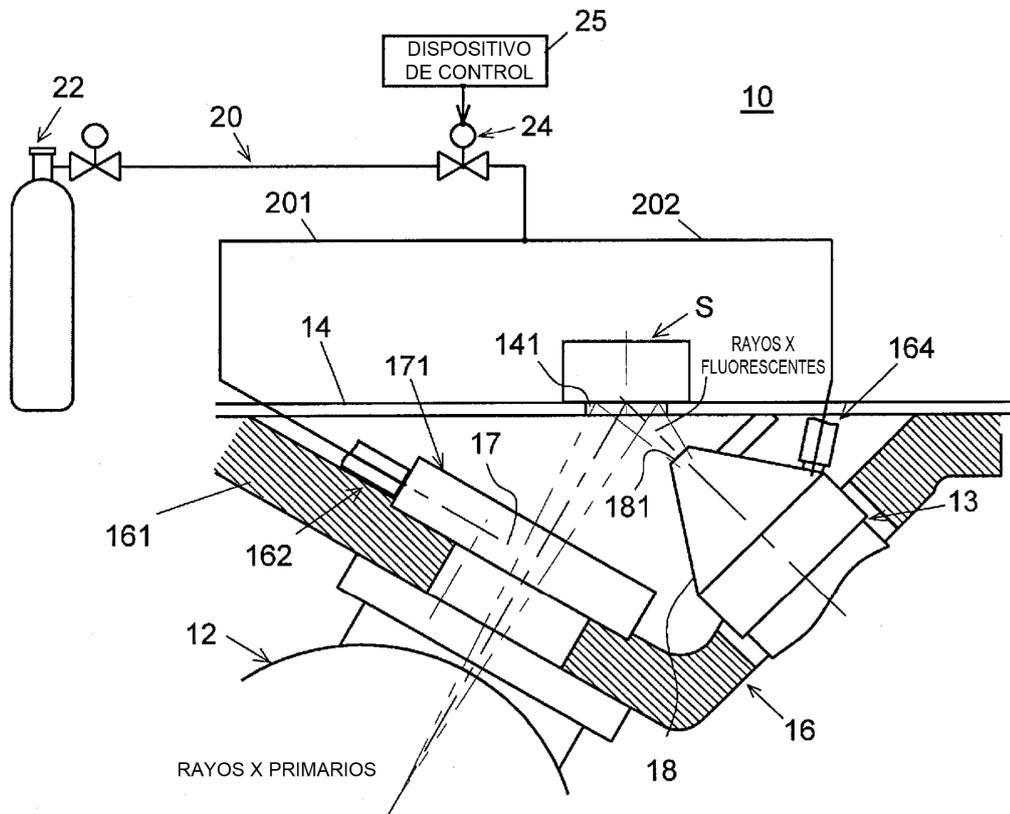


Fig. 2A

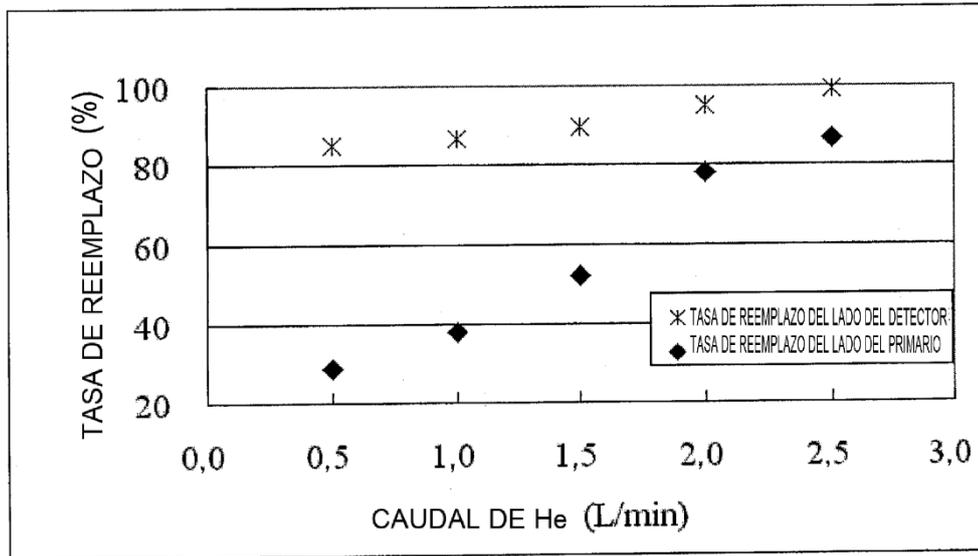


Fig. 2B

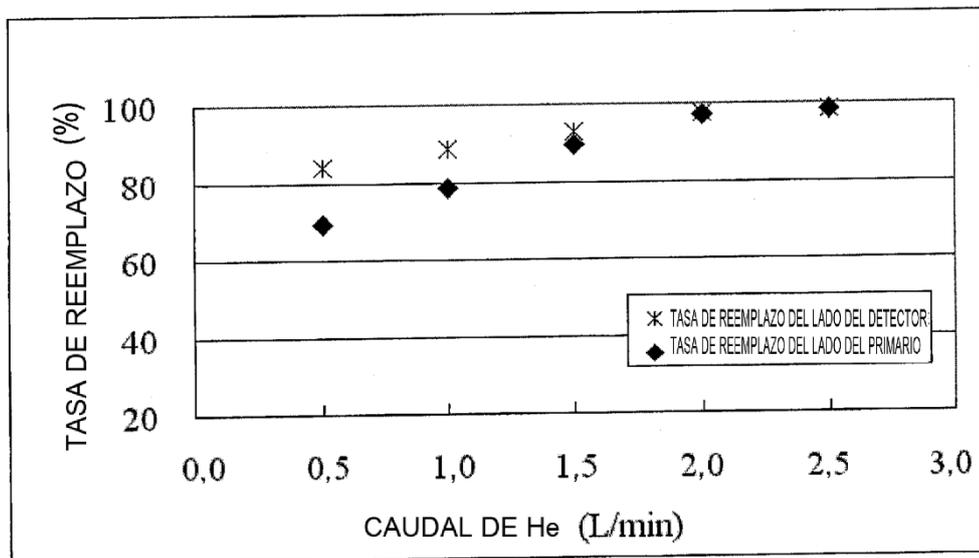


Fig. 3A

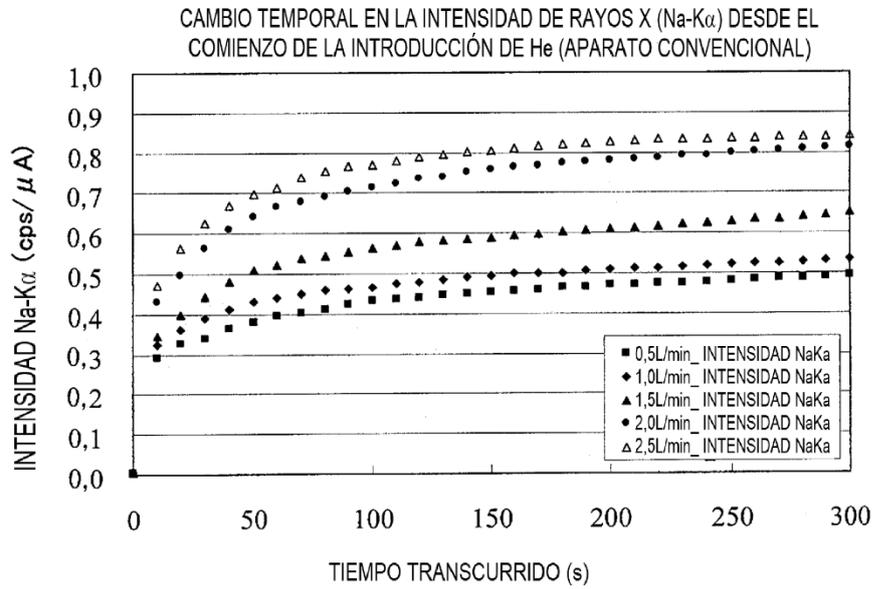


Fig. 3B

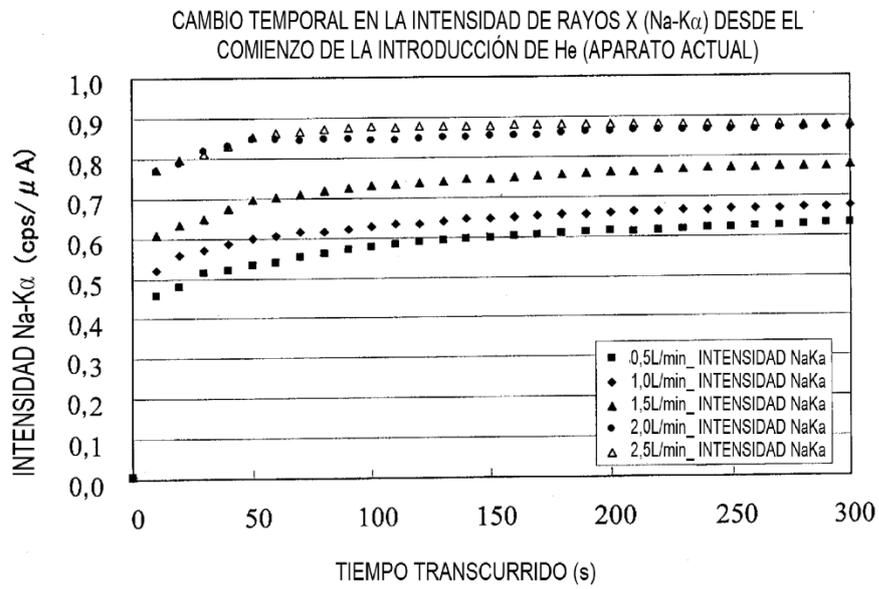


Fig. 4A

CAMBIO TEMPORAL EN LA INTENSIDAD DE RAYOS X (S-K $\alpha$ ) DESDE EL COMIENZO DE LA INTRODUCCIÓN DE He (APARATO CONVENCIONAL)

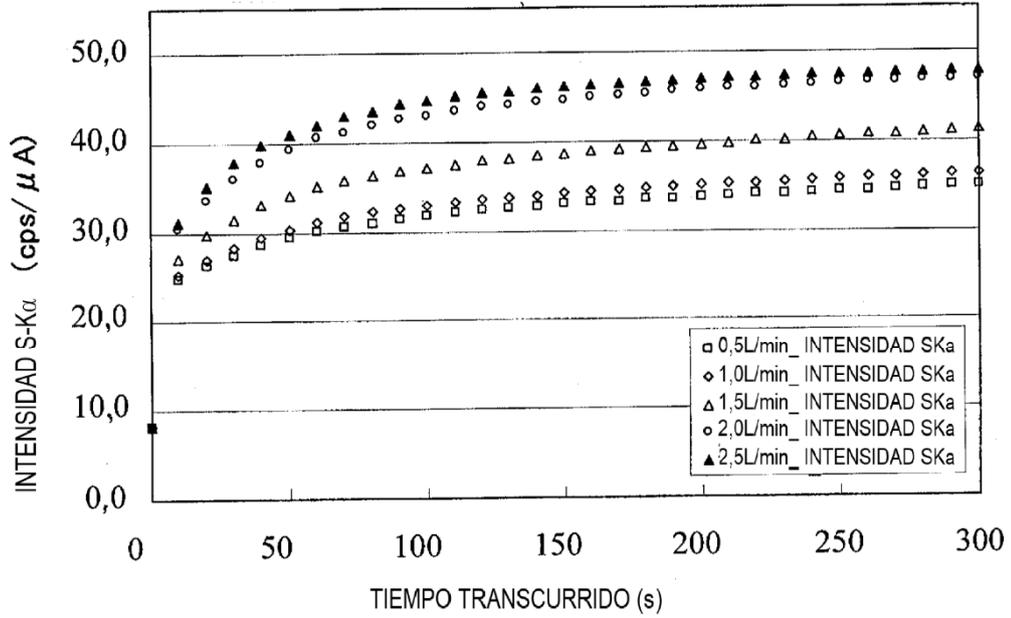


Fig. 4B

CAMBIO TEMPORAL EN LA INTENSIDAD DE RAYOS X (S-K $\alpha$ ) DESDE EL COMIENZO DE LA INTRODUCCIÓN DE He (EL PRESENTE APARATO)

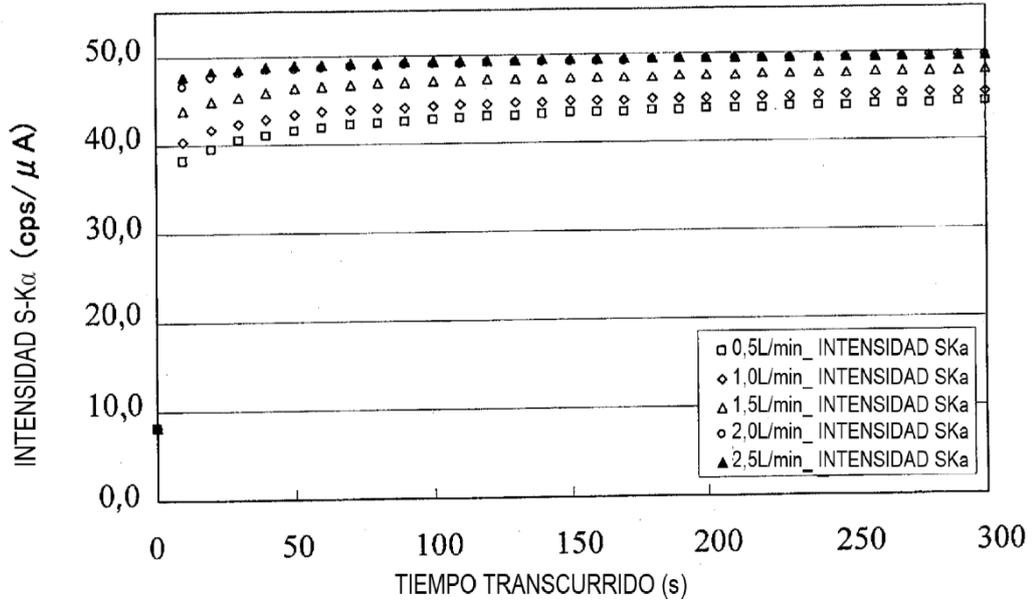


Fig. 5

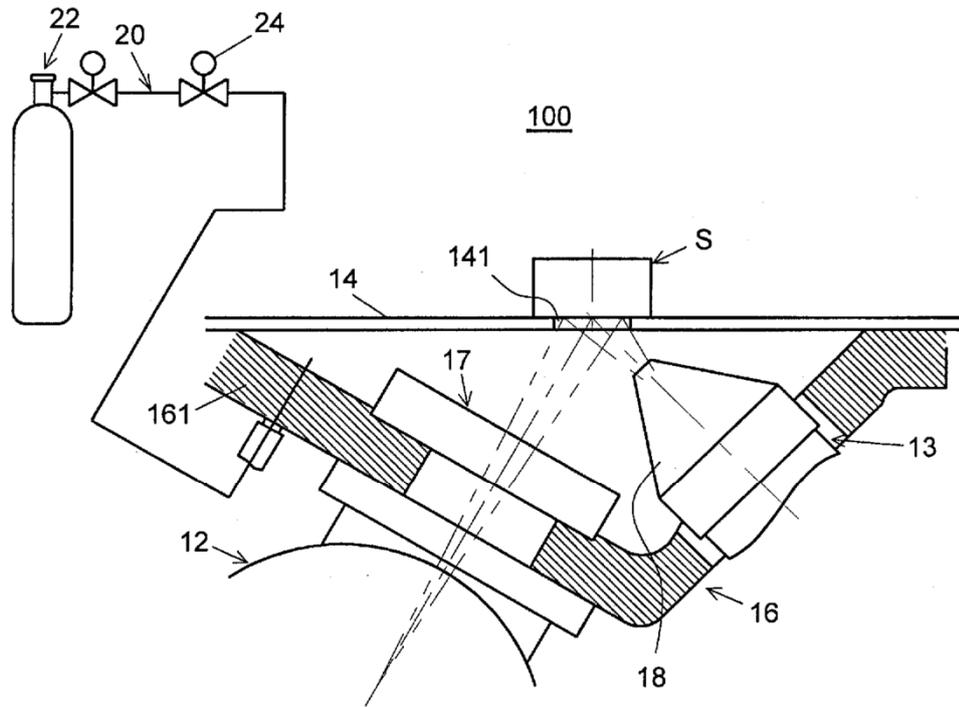


Fig. 6

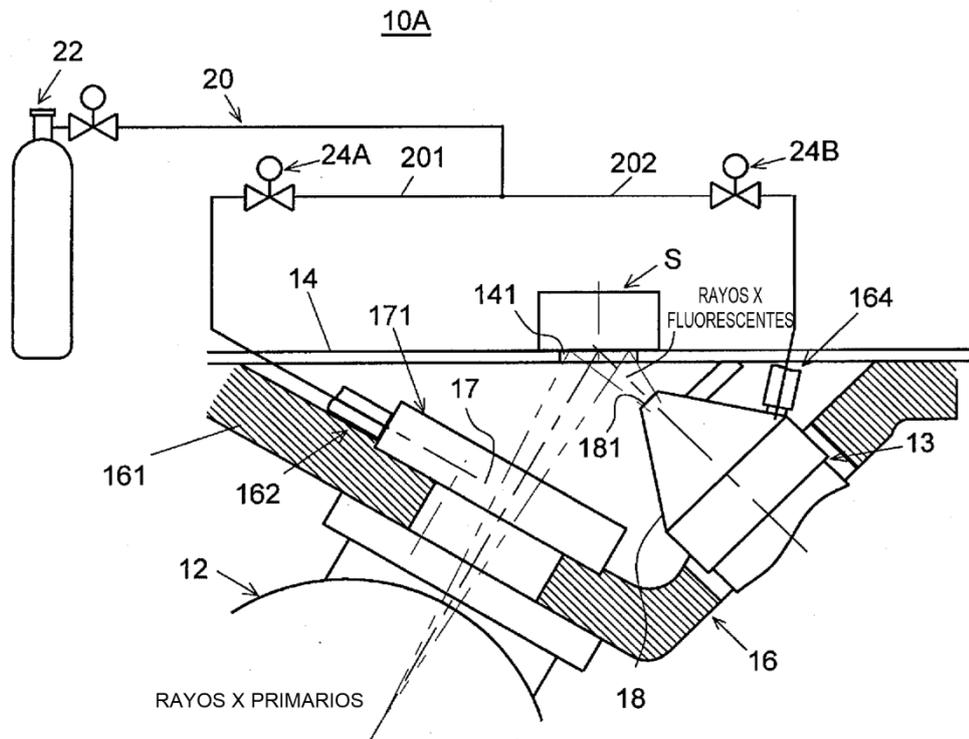


Fig. 7

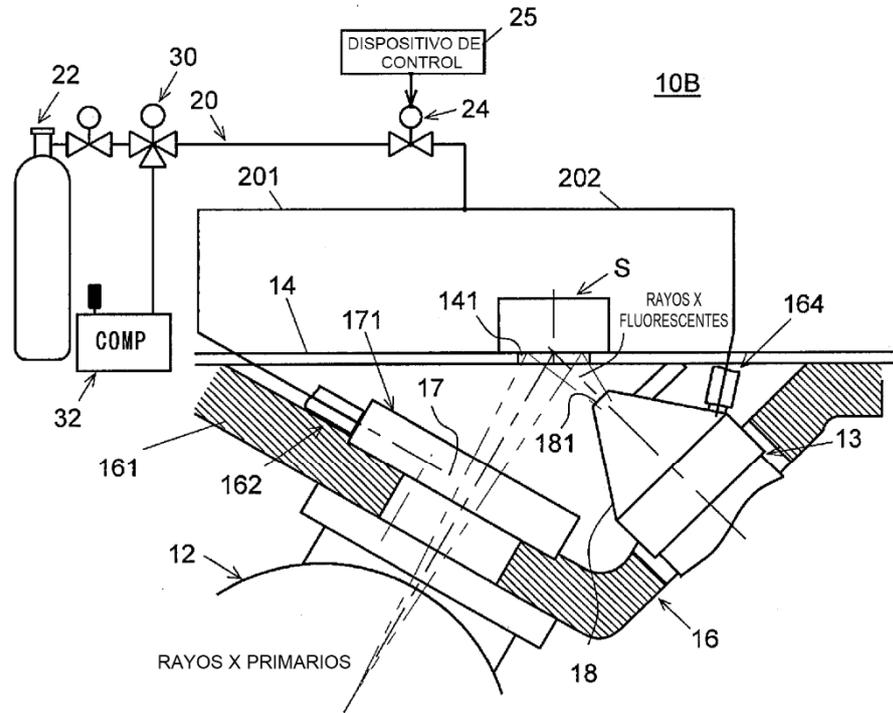


Fig. 8

