



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 472**

51 Int. Cl.:
G01N 23/223 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08151006 .7**

96 Fecha de presentación : **04.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2085772**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.08.2009**

54 Título: **Método y aparato para el análisis por fluorescencia de rayos X de una muestra mineral.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.05.2011

73 Titular/es: **OREXPLORE AB.**
Isafjordsgatan 39 B
164 40 Kista, SE
Fredrik Danielsson,
Erik Oden y
Ragnar Kullenberg

72 Inventor/es: **Ullberg, Anders;**
Danielsson, Fredrik;
Odén, Erik y
Kullenberg, Ragner

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 359 472 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

Método y aparato para el análisis por fluorescencia de rayos x de una muestra mineral

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un aparato y un método para el análisis por fluorescencia de rayos X de una muestra mineral.

10 **Antecedentes de la invención**

El análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) se usa ampliamente para los análisis químicos de materiales y una de las aplicaciones está dentro de la geoquímica, por ejemplo para prospecciones y minería. Durante el análisis en tales aplicaciones, se irradian las muestras minerales por un haz de rayos X, por lo que se emite radiación fluorescente por los elementos contenidos en ella. La radiación fluorescente se puede analizar, por ejemplo, mediante análisis dispersivo de energía, mediante el que se analizan las energías de los fotones y la intensidad de cada frecuencia de radiación característica se puede relacionar directamente con la cantidad de cada elemento en la muestra mineral. Por ello se pueden determinar los elementos presentes en la muestra mineral, así como las cantidades de dichos elementos.

Tradicionalmente en aplicaciones de geoquímica, todos los materiales que iban a ser analizados, tales como los testigos de sondeo recogidos durante la prospección habían de ser enviados al laboratorio para análisis. Sin embargo hoy en día, hay instrumentos disponibles para realizar análisis por fluorescencia de rayos X in situ, proporcionando de ese modo una respuesta más rápida. Ejemplos de tales instrumentos portátiles, y a menudo manuales, están disponibles comercialmente en, por ejemplo, Niton.

Para la realización de análisis in situ, hay típicamente dos alternativas disponibles para la preparación de la muestra. De acuerdo con la primera alternativa, el instrumento se dirige simplemente hacia la base o contra la bolsa de plástico que mantiene la muestra, por ejemplo se realiza in situ sin ninguna preparación real de la muestra. De acuerdo con la segunda alternativa, se recoge una submuestra y se empaqueta en una cubeta, que se inserta en el instrumento y se realiza el análisis sobre la muestra en la cubeta. Para mejorar la fiabilidad del análisis, la preparación de la muestra involucra típicamente en este caso el secado de la muestra a temperatura ambiente o en una cámara de secado, la trituración de la muestra para obtener una estructura de grano fino y el empaquetado cuidadoso a continuación de la muestra de grano fino dentro de la cubeta para asegurar una densidad uniforme. Sin embargo, estos métodos conocidos a menudo sólo proporcionan una medida relacionada con la capa superficial de la muestra y se requiere normalmente que las muestras sean relativamente delgadas, proporcionando de ese modo una medición sobre solamente una cantidad muy limitada de material.

Desafortunadamente, el nivel de incertidumbre asociado con el análisis in situ es a menudo considerable e, incluso aunque la muestra se haya separado meticulosamente, el análisis in situ necesita frecuentemente ser complementado con un análisis de laboratorio para confirmación. Esto normalmente reduce la eficacia y ralentiza el trabajo de campo. Adicionalmente, los métodos conocidos in situ son frecuentemente tediosos y pesados de usar. Por ello, hay una necesidad de un análisis por fluorescencia de rayos X in situ que proporcione análisis más fiables y reduzca la preparación requerida de la muestra. Hay también una necesidad para formas más eficientes en coste de proporcionar análisis de materiales químicos fiables en campo.

Sumario de la invención

50 A la vista de lo anterior, un objeto de la invención es resolver o al menos reducir los problemas comentados anteriormente. En particular, un objeto es conseguir una fiabilidad mejorada para un análisis in situ, mientras que se reduce la necesidad de preparación requerida de la muestra.

55 De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un aparato (1) para el análisis por fluorescencia de rayos X de una muestra mineral que comprende:

una fuente de rayos X (2) para la generación de un haz de rayos X para irradiar la muestra mineral; al menos un detector de fluorescencia (4, 5) para la medición de la radiación fluorescente emitida por la muestra mineral cuando se irradia por el haz de rayos X; una unidad de procesamiento para proporcionar un análisis de la muestra mineral en base a las mediciones realizadas por el al menos un detector de fluorescencia (4, 5), en el que dicho aparato (1) comprende además: un contenedor de la muestra (3) dispuesto para contener la muestra mineral durante la irradiación, en la que el contenedor de la muestra se dispone para proporcionar al menos dos trayectorias de irradiación diferentes a través de dicha muestra mineral durante la irradiación, y

medios de control para ajustar el voltaje de un tubo de rayos X de dicha fuente de rayos X de acuerdo con la longitud de las trayectorias de irradiación.

5 Una ventaja con la disposición es que facilita el análisis de elementos que tengan un amplio rango de números atómicos en una única muestra con una fiabilidad y precisión mejoradas. Esto da como resultado una detectabilidad maximizada para un amplio intervalo de elementos, mientras que se reduce el número de muestras que es necesario preparar. La presente invención también conduce a una preparación simplificada de la muestra y a un análisis más rápido y más eficiente económicamente.

10 Según se mejora la precisión y fiabilidad del análisis realizado in situ, se reduce la necesidad de un análisis de laboratorio confirmatorio. Esto significa que se puede tomar una decisión informada sin demora y continuamente según avanza la prospección, sin esperar a los resultados del laboratorio y por ello el proceso de prospección se puede acelerar y hacer más eficiente. Adicionalmente, una necesidad reducida de análisis de laboratorio conduce a una eficiencia en costes mejorada, no solamente dado que el análisis in situ es típicamente menos caro por muestra que el análisis en laboratorio, sino también dado porque se evita el manejo y el transporte de muestras adicional asociado con el análisis en laboratorio.

15 La presente invención se basa en la comprensión de que, para ser detectada, la radiación fluorescente se necesita que tenga una energía suficientemente elevada como para escapar de la muestra mineral sin atenuación excesiva. La radiación fluorescente y la absorción de los elementos que tienen un número atómico bajo difieren significativamente de los elementos que tienen un número atómico alto. Mediante la utilización de una muestra que tenga dos o más trayectorias de irradiación a través de la muestra y preferiblemente trayectorias de irradiación de varias longitudes a través del material, se puede analizar cada elemento de interés usando la trayectoria de irradiación más apropiada. Por medio de esto, incluso la radiación fluorescente de baja energía puede penetrar hasta el exterior de la muestra y ser detectada por el detector de fluorescencia. Por medio de la presente invención, se puede alcanzar un compromiso eficaz entre la sensibilidad y la precisión/resolución para esencialmente todos los materiales. Para los elementos que tengan números atómicos bajos se puede usar una trayectoria de longitud relativamente corta, (con baja energía de la radiación K) y para elementos que tengan números atómicos altos (con elevada energía de radiación K) se pueden usar trayectorias más largas. En este último caso, se aumenta la capacidad para detectar con precisión los elementos, dado que la trayectoria puede cruzar más átomos del elemento. Mediante una revisión adicional de la energía de excitación, se puede realizar una elección óptima de la energía, en particular cercana al límite de la energía K, para el análisis de varios elementos.

35 El aparato comprende medios de control para ajustar un voltaje del tubo de rayos X de dicha fuente de rayos X de acuerdo con la longitud de las trayectorias de irradiación. Esto significa que la energía del haz de rayos X se adapta a la energía de excitación del elemento que sea la más apropiada en el análisis para la trayectoria de irradiación actual, con una fiabilidad y precisión mejoradas como resultado.

40 El contenedor de la muestra puede disponerse de modo giratorio, permitiendo que se varíe la trayectoria de irradiación a través de la muestra mineral, lo que puede mejorar la fiabilidad y la precisión del análisis. Por medio de esto, el requisito de, por ejemplo, uniformidad y empaquetamiento de la muestra se convierte en más bajo, dado que se pueden obtener con facilidad múltiples trayectorias de irradiación en diferentes direcciones. La rotación de la muestra puede tener lugar entre mediciones de diferentes muestras o entre mediciones consecutivas sobre la misma muestra. Sin embargo, preferiblemente se girará la muestra durante dicha irradiación.

45 Adicionalmente, el contenedor de la muestra puede tener una sección transversal uniforme, tal como una sección transversal circular en la que la simetría rotacional permite que se analice la muestra mineral utilizando múltiples trayectorias de irradiación que tengan esencialmente la misma longitud, por lo que la geometría entre la fuente de rayos X, los detectores de fluorescencia y el contenedor de la muestra se puede mantener constante. Esto puede reducir también las variaciones en los resultados del análisis debido a las composiciones de la muestra. Sin embargo, alternativamente el contenedor de la muestra puede tener una sección transversal no uniforme, tal como, por ejemplo, una sección transversal elíptica. De ese modo, la rotación del contenedor de la muestra permite que se varíe la trayectoria de irradiación a través de la muestra y la longitud de la misma, en una forma muy simple.

50 De acuerdo con una realización, el contenedor de la muestra puede tener una forma esencialmente cónica. La forma cónica del contenedor de la muestra puede por ejemplo tener la forma de un cono o de un cono troncocónico. Por ello, la longitud de la trayectoria de irradiación se puede variar mediante el movimiento del haz de rayos X, que típicamente puede ser perpendicular a la dirección de conicidad, en la dirección de la conicidad.

65 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el contenedor de la muestra se dispone para proporcionar al menos cinco trayectorias de irradiación diferentes a través de la muestra mineral durante la irradiación, siendo preferiblemente dichas trayectorias de irradiación de longitudes diferentes a través de dicha muestra mineral. Incluso más preferiblemente el aparato se puede disponer para explorar el haz de

irradiación a través de una parte del contenedor de la muestra, proporcionando de ese modo una multitud de variaciones de trayectorias de irradiación a través de dicha muestra mineral durante la irradiación. En esta forma se pueden analizar una variedad de elementos con una fiabilidad y precisión mejoradas usando una única muestra.

5

La longitud de la trayectoria de irradiación a través de la muestra mineral está preferiblemente en el intervalo de entre 30 mm y 80 mm, y más preferiblemente distribuido de forma relativamente uniforme en dicho intervalo de modo que varíe entre esencialmente dichos valores extremos. El intervalo elegido depende entre otras cosas de los números atómicos de los elementos actualmente analizados. Las trayectorias de irradiación más cortas del intervalo se usan típicamente para estudiar elementos que tengan los números atómicos 40 a 50, mientras que las trayectorias de irradiación más largas del intervalo se usan típicamente para estudiar elementos que tengan los números atómicos 51 a 80. Sin embargo, estas longitudes son meramente indicativas y pueden variar, por ejemplo, debido a las condiciones de la muestra. Como se comprenderá por un experto en la técnica estos intervalos se pueden dividir adicionalmente en subintervalos para mejorar la precisión. También, se pueden utilizar las trayectorias de irradiación que tengan otras longitudes para estudiar otros números atómicos.

Adicionalmente, el voltaje del tubo de rayos X se puede adaptar a la energía de excitación de los elementos analizados. El voltaje del tubo de rayos X puede variar típicamente entre 40 kVp y 160 kVp, en donde los voltajes inferiores del intervalo se usan típicamente para los números atómicos 40 a 50 y los voltajes más altos del intervalo se usan típicamente para los números atómicos 51 a 80. Se debería tener en cuenta que estos valores son meramente indicativos y pueden variar debido a las condiciones de medición. Como se comprenderá por un experto en la técnica estos intervalos se pueden dividir adicionalmente en subintervalos para mejorar la precisión. También, se pueden usar voltajes fuera de estos intervalos.

25

De acuerdo con la realización de la presente invención, se puede proporcionar un detector de transmisión para la medición de la transmisión de rayos X a través de la muestra mineral durante la irradiación. Adicionalmente, medios de corrección para corregir la radiación fluorescente medida debido a variaciones en la composición de la muestra mineral en base a las mediciones realizadas por el detector de transmisión. Por ello, el análisis de la muestra mineral se puede compensar por las variaciones en la atenuación de la radiación fluorescente, que pueden surgir, por ejemplo debido a variaciones en la composición de la muestra mineral, tal como la densidad. Esto da como resultado una fiabilidad y precisión mejoradas del análisis por fluorescencia de rayos X y hace obsoleta la preparación de muestras avanzada.

El aparato también comprende preferiblemente un analizador de espectro de energía para la medición por separado de los componentes K_{α} y K_{β} de la radiación fluorescente. Por ello los componentes K_{α} y K_{β} de la radiación fluorescente se pueden compensar por separado en relación a las variaciones en la atenuación. Dado que la atenuación difiere típicamente entre los componentes K_{α} y K_{β} esto mejora la fiabilidad y precisión del análisis por fluorescencia de rayos X.

40

Tal compensación se conoce en sí por la Patente de Estados Unidos 3.927.318, incorporado por referencia dicho documento en el presente. Este documento describe un sistema de generación de imagen por fluorescencia para trazar en las imágenes selectivamente la cantidad de materiales específicos. La disposición incluye un sistema de compensación que se puede usar para minimizar el efecto de la absorción de la radiación fluorescente mediante la introducción de una función de ganancia. Se puede conseguir una compensación más exacta de la atenuación fluorescente a través de la separación de los diversos componentes de la radiación fluorescente en los componentes K_{α} y K_{β} . También tiene un compensador de la atenuación del haz de rayos X. Se puede tener una corrección más precisa de la corrección por la atenuación del haz de rayos X mediante el uso de los valores de atenuación o densidad reales en la sección transversal. Sin embargo, la Patente de Estados Unidos 3.927.318 se refiere a un campo totalmente diferente y también difiere de la presente invención entre otras cosas en que no involucra un contenedor de muestras.

El al menos un detector de fluorescencia de rayos X y el detector de transmisión se pueden colocar preferiblemente separados entre sí. Esto minimiza el solape en las señales medidas y mejora por ello la fiabilidad y precisión del aparato. El detector de transmisión se dispone preferiblemente directamente opuesto a la fuente de rayos X, mientras que el o los detectores de fluorescencia se disponen por ello en una dirección de hasta, y preferiblemente cercana a, 90 grados en ángulo con respecto a la trayectoria de radiación primaria. Esto reduce también la relación de Compton. La sección transversal diferencial para la radiación de Compton tiene una radiación mínima en 90 grados. En consecuencia, tal disposición reduce la radiación de fondo por debajo de los picos de fluorescencia.

En una realización preferida de la invención, se pueden disponer un primer y un segundo detector de fluorescencia de rayos X en lados opuestos del contenedor de muestras y preferiblemente en ángulos esencialmente rectos con la dirección principal del haz de rayos X. Por medio de esta disposición, la respuesta de pulsos agregada a partir del primer y el segundo detector de fluorescencia es independiente de dónde emane la radiación fluorescente en la muestra. La disposición de los detectores de fluorescencia perpendiculares a la dirección principal del haz de rayos X minimiza el efecto de la dispersión de Compton.

65

El aparato es preferiblemente portátil y fácil de llevar para todo el uso en campo. Esto significa típicamente que el aparato se puede levantar por una o dos personas y que es suficientemente pequeño para ser transportado en un vehículo ordinario, tal como en una furgoneta, camioneta, furgón o un vehículo utilitario deportivo. Adicionalmente el aparato se puede disponer preferiblemente con una cubierta o carcasa exterior, permitiendo un robusto instrumento que puede soportar el riguroso entorno que puede acaecer durante el trabajo de campo. Esto puede incluir unas considerables diferencias de temperatura durante el uso, exterior o interior, por ejemplo en una furgoneta con aire acondicionado o durante su transporte en una furgoneta o en la parte posterior de una camioneta. El instrumento debería soportar también los golpes que pueden surgir durante estas circunstancias. Adicionalmente, el material de la cubierta/carcasa comprende preferiblemente plomo para impedir que se escape cualquier radiación radiactiva y afecte al entorno o a cualquier persona en la proximidad.

De acuerdo con otro aspecto de la invención se proporciona un método tal como se define en la reivindicación 15.

Por él, se pueden obtener ventajas similares a las descritas anteriormente en relación con el primer aspecto de la invención.

Otros objetivos, características y ventajas aparecerán y serán aclaradas adicionalmente a partir de la siguiente descripción detallada, a partir de las reivindicaciones dependientes adjuntas así como a partir de los dibujos.

Breve descripción de los dibujos

Lo anterior, así como los objetos, características y ventajas adicionales de la presente invención, se comprenderán mejor por medio de la siguiente descripción detallada ilustrativa y no limitativa de las realizaciones preferidas de la presente invención, con referencia a los dibujos adjuntos, en donde se usarán los mismos números de referencia para elementos similares, en los que:

la Figura 1 ilustra una vista esquemática de un aparato para análisis por fluorescencia de rayos X de una muestra mineral de acuerdo con una realización de la presente invención;
 la Figura 2 ilustra una vista esquemática de una disposición de medición en el interior del aparato para el análisis por fluorescencia de rayos X de la Figura 1;
 la Figura 3 ilustra una vista esquemática de un contenedor de muestras para su uso en el aparato de la Figura 1; y
 las Figuras 4a y 4b ilustran un diagrama de bloques del aparato para análisis por fluorescencia de rayos X de una muestra mineral de la Figura 1.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Con referencia a las figuras 1 a 4, se describirá una realización preferida de un aparato 1 para análisis por fluorescencia de rayos X de una muestra mineral. El aparato comprende una carcasa exterior 10 que aloja una fuente de rayos X 2 y dos detectores de fluorescencia 4, 5. A través de una abertura 8, preferiblemente que se pueda cerrar por medio de una tapa, una puerta o algo similar, se puede insertar un contenedor de muestras 3 dentro del aparato 1 para analizar una muestra mineral contenida en el contenedor de muestras 3. El aparato se conecta preferiblemente a una pantalla externa 7 para visualizar los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X para el usuario, una impresora para la impresión de los resultados y/u otras interfaces de usuario adecuadas. Adicionalmente, la pantalla 7 puede alternativamente estar integrada en el aparato 1.

La fuente de rayos X 2 puede ser un tubo convencional de rayos X equipado por ejemplo con un colimador de Söller, que comprende una pila de placas metálicas separadas unas pocas décimas de milímetro, para formar un colimador. La fuente de rayos X 2 genera un haz de rayos X que tiene una dirección principal paralela al plano en el que se disponen la fuente de rayos X 2 y los detectores de fluorescencia 4, 5.

El contenedor de muestras 3 preferiblemente tiene la forma de un tronco de cono y se dispone enfrente de la fuente de rayos X 2, preferiblemente a una pequeña distancia para evitar la pérdida de intensidad del haz de rayos X. El eje longitudinal del contenedor de muestras 3 es preferiblemente perpendicular al plano en el que se disponen la fuente de rayos X y los detectores de fluorescencia 4, 5. Adicionalmente, el contenedor de muestras 3 preferiblemente se puede girar sobre su eje longitudinal. También preferiblemente se puede desplazar a lo largo de su eje longitudinal, permitiendo de este modo que el haz de rayos X irradie partes del contenedor de la muestra 3 que tengan diferentes diámetros.

Adicionalmente, la fuente de rayos X 2 está provista preferiblemente con medios de control para fijar automáticamente el voltaje del tubo de rayos X en base a la posición longitudinal del contenedor de muestras

3. Por ello, la energía del haz de rayos X puede variar con la longitud del trayecto de irradiación a través de la muestra mineral.

5 El contenedor de muestras 3 tiene en este caso una altura de aproximadamente 250 mm y un diámetro que varía desde 30 mm en el fondo a 80 mm en la parte superior. Más aún, el contenedor de muestras 3 está hecho de un material, tal como plástico o vidrio, que es transparente a los rayos X y la radiación fluorescente usada.

10 Como se representa en la figura 1, los dos detectores de fluorescencia 4, 5 se disponen preferiblemente en lados opuestos del contenedor de la muestra 3. Ambos detectores de fluorescencia 4, 5 mirarán hacia el contenedor de la muestra y se disponen esencialmente en ángulo recto con la dirección principal del haz de rayos X. Los detectores de fluorescencia 4, 5 pueden ser detectores de estado sólido convencionales preferiblemente con un alto grado de dispersión de energía. Cada detector de fluorescencia 4, 5 se conecta a la unidad de procesamiento. La unidad de procesamiento puede ser una CPU convencional, sobre la que se ejecuta un software de procesamiento de los datos de entrada para obtener el análisis por fluorescencia de rayos X resultante. Se puede proporcionar también un analizador multicanal (MCA) entre los detectores de fluorescencia 4, 5 y la unidad de procesamiento.

20 Cuando se va a analizar una muestra mineral se rellena dentro del contenedor de muestras 3, que se sella a continuación y se inserta en el aparato 1. En el comienzo del análisis, el contenedor de la muestra 3, se puede situar por ejemplo en su posición extrema longitudinal más baja y el voltaje del tubo de rayos X se ajusta por ejemplo a 160 kVp. Así, la fuente de rayos X 2 genera un haz de rayos X, que irradia la parte superior del contenedor de muestras 3 que tiene un diámetro de 80 mm. El contenedor de muestras 3 se traslada entonces gradualmente a lo largo de su dirección longitudinal de modo que se irradian varias partes del contenedor de muestras 3, cambiando así la longitud del trayecto de irradiación a través de la muestra mineral. Durante el traslado, el voltaje del tubo de rayos X se cambie en consecuencia para adaptar la energía del haz de rayos X a la energía de excitación para el elemento actualmente analizado. Al final del análisis, el haz de rayos X se dirige a la parte inferior del contenedor de la muestra 3 que tiene un diámetro de 30 mm y el voltaje del tubo de rayos X es ahora de 40 kVp. La traslación puede ser continua, pero podría ser igualmente bien realizada mediante el posicionamiento del contenedor de muestras 3 en una serie de posiciones a lo largo del eje longitudinal, tal como dos, tres o más posiciones y para cada posición irradiar el contenedor de la muestra 3. Por ejemplo, se podrían utilizar dos posiciones mediante la irradiación primero del contenedor de la muestra 3 en su posición extrema longitudinal más baja y desplazar entonces el contenedor de la muestra 3 a su posición extrema longitudinal superior en donde es también irradiado.

35 A todo lo largo de la irradiación, el contenedor de muestras 3 se gira preferiblemente alrededor de su eje longitudinal para mejorar la precisión del análisis por fluorescencia de rayos X. La velocidad de rotación es típicamente de 5 a 20 rpm.

40 Según se irradia la muestra mineral, se emite radiación fluorescente por los elementos contenidos en ella. La radiación fluorescente es medida por los detectores de fluorescencia 4, 5, produciendo cada uno una señal que contiene una distribución continua de pulsos, cuyos voltajes son proporcionales a la energía de los fotones incidentes. Esta señal se puede procesar por el analizador multicanal y/o la unidad de procesamiento para obtener un espectro que representa los elementos contenidos en la muestra mineral. Si el aparato 1 ha sido apropiadamente calibrado contra niveles conocidos de los respectivos elementos se puede cuantificar la cantidad de cada elemento. El resultado se puede visualizar para el usuario en la pantalla 7.

50 Como se ha ilustrado en la figura 1, el aparato 1 puede comprender además un detector de transmisión 9, en el que la fuente de rayos X 2 y el detector de transmisión 9 se disponen en lados opuestos del contenedor de muestras 3. El detector de transmisión 9 puede localizarse preferiblemente a lo largo de la dirección principal del haz de rayos X de tal manera que mire hacia la fuente de rayos X 2, para medir mejor la transmisión de rayos X a través de la trayectoria de irradiación del contenedor de muestras. Adicionalmente, el detector de transmisión 9 puede ser un detector de estado sólido convencional preferiblemente con alta sensibilidad. Durante el análisis, el detector de transmisión 9 mide los rayos X que pasan a través de la muestra mineral y por ejemplo produce una señal que contiene una distribución continua de pulsos, cuyos voltajes son proporcionales a los rayos X incidentes. La señal de salida del detector de transmisión se suministra a los medios de corrección, en donde se puede ajustar el análisis por fluorescencia de rayos X respecto a variaciones en las composiciones de la muestra mineral como se explicará a continuación.

60 El número de pulsos medidos por el detector de transmisión 9 se relaciona con la atenuación del haz de rayos X como se describe por la ecuación 1:

$$N = N_0 \exp(-\mu \cdot d) \quad (\text{Ec. 1})$$

en donde

65 N es el número de pulsos medidos por el detector de transmisión;
N₀ es el número de pulsos que se medirían sin que estuviese presente atenuación;

μ es el coeficiente de atenuación lineal en cm^{-1} ; y
 d es el diámetro de la muestra.

- 5 El diámetro del contenedor de la muestra y el número de pulsos N y N_0 son todos ellos conocidos. Por ello, se puede calcular el coeficiente de atenuación para la muestra mineral usando la ecuación 2:

$$\mu = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{d} \quad (\text{Ec. 2})$$

- 10 El número de pulsos medidos para la radiación fluorescente se ajusta respecto a variaciones en la composición de la muestra mineral de acuerdo con la ecuación 3:

$$N_{\text{corr}} = N_{0\text{corr}} \exp(\mu \cdot d) \quad (\text{Ec. 3})$$

en donde

15

N_{corr} es el número de pulsos corregido; y
 $N_{0\text{corr}}$ es el número de pulsos medidos por los detectores de fluorescencia.

- 20 La corrección se relaciona con la atenuación de la radiación fluorescente y proporciona una precisión mejorada cuando se determinan las cantidades de los diversos elementos/materiales. La intensidad de la radiación primaria se puede establecer por medio de los ensayos de calibración, que se pueden repetir regularmente, tal como una vez al día, o cada vez que el aparato se reinicia.

- 25 Se puede conseguir una compensación por la atenuación de la fluorescencia mediante la separación de los diversos componentes de la radiación fluorescente utilizando un analizador de espectro de energía para la medición por separado de los componentes K_α y K_β de los rayos X fluorescentes. Incluso en este caso, con una separación en la radiación K en los componentes alfa y beta, se puede realizar una corrección por la diferencia de atenuación como se ha explicado anteriormente. Con este fin se puede determinar un μ efectivo a partir de las mediciones de atenuación y se puede corregir posteriormente con la energía real de la radiación K. Las energías de los componentes K_α y K_β de los rayos X fluorescentes son fijas y conocidas previamente para varios elementos y materiales.

- 35 La presente invención se ha descrito en este caso con referencia a ciertas realizaciones. Sin embargo, como se reconocerá fácilmente por el experto en la técnica, son igualmente posibles otras realizaciones a las anteriormente descritas. Por ejemplo, el número de detectores de fluorescencia puede variar y puede ser menor o mayor de dos y el número de detectores de transmisión puede asimismo variar. También, los detectores de fluorescencia no tienen que disponerse en el mismo plano que el contenedor de muestras. Aún más, la muestra se puede girar y trasladar de varias maneras durante la irradiación y se pueden proporcionar muchas trayectorias de irradiación diferentes. En una realización alternativa, la fuente de rayos X se puede trasladar y/o girar también mientras se mantiene fijo el contenedor de muestras, proporcionando de ese modo el mismo movimiento relativo que cuando se mueve el contenedor de muestras. Adicionalmente, el contenedor de muestras puede tomar diferentes formas y dimensiones. Éstas y otras modificaciones de las realizaciones anteriormente explicadas se deben considerar como englobadas por la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.
- 45

REIVINDICACIONES

1. Un aparato (1) para el análisis por fluorescencia de rayos X de una muestra mineral que comprende:
- 5 una fuente de rayos X (2) para la generación de un haz de rayos X para irradiar la muestra mineral;
al menos un detector de fluorescencia (4, 5) para la medición de la radiación fluorescente emitida
por la muestra mineral cuando se irradia por el haz de rayos X;
una unidad de procesamiento para proporcionar un análisis de la muestra mineral basado en las
mediciones realizadas por el al menos un detector de fluorescencia (4, 5), en el que dicho aparato
10 (1) comprende además:
un contenedor de muestras (3) dispuesto para contener la muestra mineral durante la irradiación, en
la que el contenedor de muestras se dispone para proporcionar al menos dos trayectorias de
irradiación diferentes a través de dicha muestra mineral durante la irradiación, **caracterizado por
que** comprende además
15 unos medios de control para ajustar el voltaje de un tubo de rayos X de dicha fuente de rayos X (2)
de acuerdo con la longitud de las trayectorias de irradiación
en el que dichas al menos dos trayectorias de irradiación tienen diferentes longitudes a través de
dicha muestra mineral.
- 20 2. El aparato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho contenedor de muestras (3) tiene una
sección transversal uniforme, tal como una sección transversal circular.
3. Aparato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho contenedor de muestras (3) tiene una sección
transversal no uniforme.
- 25 4. El aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenedor de
muestras (3) se dispone de modo giratorio y preferiblemente se gira durante dicha irradiación.
5. El aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenedor de
muestras (3) tiene una forma cónica.
- 30 6. El aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenedor de
muestras (3) se dispone para proporcionar al menos cinco trayectorias de irradiación diferentes a través de la
muestra mineral durante la irradiación, siendo preferiblemente dichas trayectorias de irradiación de longitudes
diferentes a través de dicha muestra mineral.
- 35 7. El aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la longitud de la
trayectoria de irradiación a través de dicha muestra mineral está entre 30 mm y 80 mm.
- 40 8. El aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho voltaje del
tubo de rayos X está entre 40 kVp y 160 kVp.
9. El aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un
detector de transmisión (9) para la medición de la transmisión de rayos X a través de la muestra mineral
45 durante la irradiación y medios de corrección para corregir la radiación fluorescente medida debido a
variaciones en la composición de la muestra mineral en base a las mediciones realizadas por el detector de
transmisión (9).
10. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende un analizador de espectro de energía para
la medición por separado de los componentes K_{α} y K_{β} de los rayos X fluorescentes.
- 50 11. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, en el que el al menos un detector de fluorescencia de
rayos X (4, 5) y el detector de transmisión (9) se disponen separados entre sí.
- 55 12. El aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se disponen un
primer y un segundo detector de fluorescencia de rayos X (4, 5) en lados opuestos de dicho contenedor de
muestras (3) y preferiblemente en ángulos esencialmente rectos con la dirección principal del haz de rayos X.
- 60 13. El aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho aparato
(1) es portátil.
14. Un método para análisis por fluorescencia de rayos X de una muestra mineral que comprende las etapas:
- 65 proporcionar una muestra mineral en un contenedor de muestras;
irradiar dicha muestra mineral con un haz de rayos X;

- medir la radiación fluorescente emitida por la muestra mineral cuando se irradia por el haz de rayos X; y
proporcionar un análisis de la muestra mineral basado en las mediciones de la radiación fluorescente;
- 5 en el que el contenedor de muestras se dispone para proporcionar al menos dos trayectorias de irradiación diferentes a través de dicha muestra mineral durante la irradiación,
en el que dichas al menos dos trayectorias de irradiación tienen diferentes longitudes a través de dicha muestra mineral y en el que el método comprende además la etapa de ajustar el voltaje del tubo de rayos X de una fuente de rayos X que genera dicho haz de rayos X de acuerdo con la longitud de las trayectorias de irradiación.
- 10
15. El método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el contenedor de muestras se dispone de modo giratorio, en el que dicho contenedor de muestras se gira preferiblemente durante dicha irradiación.
- 15 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15 en el que el contenedor de muestras tiene una forma cónica.
17. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14-16, en el que el contenedor de muestras se dispone para proporcionar al menos cinco trayectorias de irradiación diferentes a través de la muestra mineral durante la irradiación, siendo preferiblemente dichas trayectorias de irradiación de diferentes longitudes a través de dicha muestra mineral.
- 20
18. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14-17 que comprende además la etapa de la medición de la transmisión de rayos X a través de la muestra mineral durante la irradiación y la corrección de la radiación fluorescente medida debido a variaciones en la composición de la muestra mineral en base a las mediciones realizadas por el detector de transmisión.
- 25
19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, que comprende la etapa de la medición por separado de los componentes K_{α} y K_{β} de los rayos X fluorescentes.
- 30
20. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14-19 en el que se mide la fluorescencia en lados opuestos de dicho contenedor de muestras y preferiblemente en ángulos esencialmente rectos con la dirección principal del haz de rayos X.

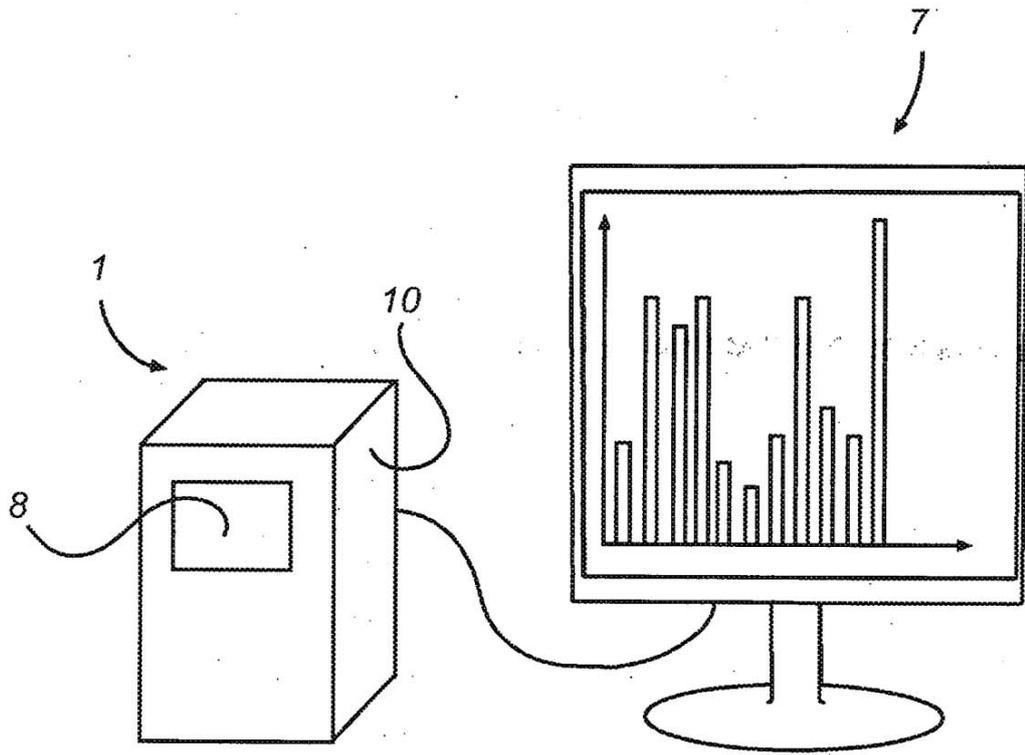


Fig. 1

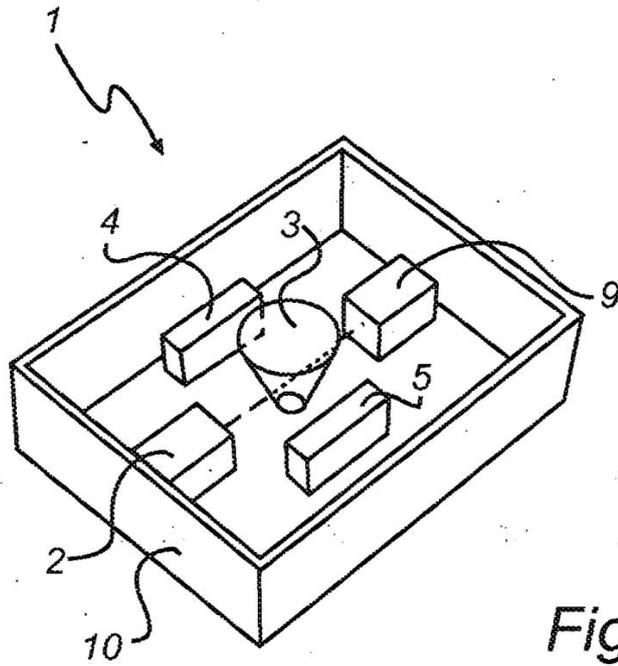


Fig. 2

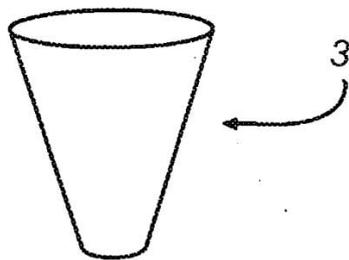


Fig. 3

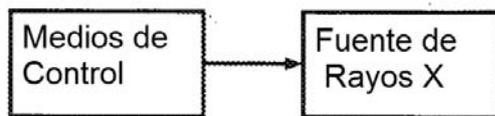


Fig. 4a

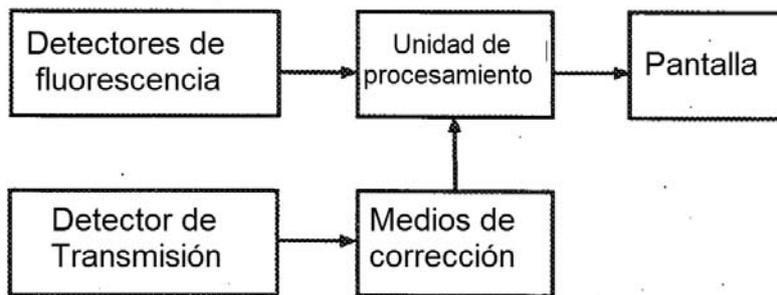


Fig. 4b