



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107424889 A

(43)申请公布日 2017. 12. 01

(21)申请号 201710551603.4

G01N 23/223(2006.01)

(22)申请日 2013.02.27

(30)优先权数据

61/604,251 2012.02.28 US

(62)分案原申请数据

201380022274.4 2013.02.27

(71)申请人 X射线光学系统公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 Z·陈

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周家新 蔡洪贵

(51)Int. Cl.

H01J 35/08(2006.01)

G21K 1/06(2006.01)

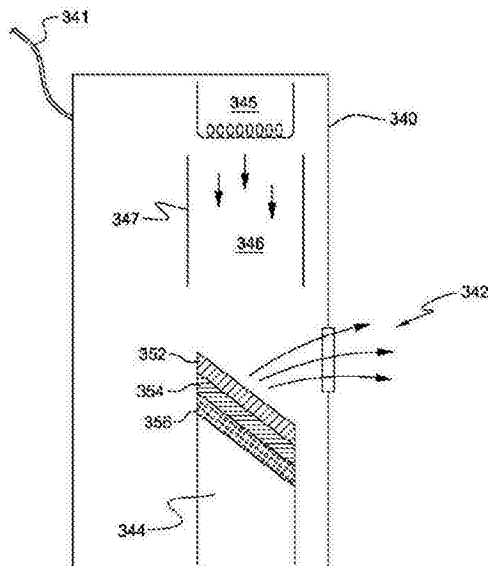
权利要求书2页 说明书12页 附图13页

(54)发明名称

具有使用多材料X射线管阳极和单色光学装置产生的多激励能带的X射线分析器

(57)摘要

X射线管包括靶,电子冲击在靶上以形成发散的X射线光束。该靶具有由第一和第二靶材料形成的表面,每种靶材料制造成发出对应的X射线能线图。第一X射线光学装置可设置用于朝向样品斑点引导该光束,该第一X射线光学装置使得发散的X射线光束从第一靶材料发出的能量单色化为第一能量;并且,第二X射线光学装置可设置用于朝向样品斑点引导该光束,该第二X射线光学装置使得发散的X射线光束从第二靶材料发出的能量单色化为第二能量。由第一和第二单色能量引起的样品斑点的荧光被用于测量样品中的至少一种元素的浓度,或者单独地测量涂层和底下的衬底中的元素。



1. 一种用于分析样品斑点的X射线分析设备,包括:

X射线管,包括靶,电子撞击到所述靶上以形成发散的X射线光束,所述靶具有由第一和第二靶材料形成的表面,每种靶材料被制造成在由所述电子撞击时发出对应的能线图;

第一X射线光学装置,用于接收所述发散的X射线光束并且朝向所述样品斑点引导所述光束,所述第一X射线光学装置使得所述光束从由所述第一靶材料发出的所述能线图单色化成第一能量;和

第二X射线光学装置,用于接收所述发散的X射线光束并且朝向所述样品斑点引导所述光束,所述第二X射线光学装置使得所述光束从由所述第二靶材料发出的所述能线图单色化成第二能量;

其中,由所述第一和第二单色能量引起的所述样品斑点的荧光被用于测量在所述样品中的至少一种元素的浓度。

2. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,还包括:

所述X射线管的所述靶具有由第三靶材料形成的表面,所述第三靶材料被制造成在由所述电子撞击时发出对应的能线图;和

第三X射线光学装置,用于接收所述发散的X射线光束并且朝向所述样品斑点引导所述光束,所述第三X射线光学装置使得所述光束从由所述第三靶材料发出的所述能线图单色化成第三能量。

3. 根据权利要求2所述的设备,其特征在于,所述第一X射线光学装置使得来自所述靶的特征能量单色化,并且所述第二和/或第三X射线光学装置使得来自所述靶的韧致辐射能量单色化。

4. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,所述X射线光学装置是弯曲衍射光学装置,用于从所述X射线管接收所述发散的X射线光束,并且使得所述光束在所述样品斑点聚焦。

5. 根据权利要求4所述的设备,其特征在于,所述X射线光学装置是聚焦单色光学装置。

6. 根据权利要求5所述的设备,其特征在于,所述X射线光学装置是双弯曲晶体光学装置、或者HOPG光学装置、或者多层光学装置。

7. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,所述第一和/或第二光学装置包括包含多层的弯曲晶体衍射光学装置,每层在所述入射X射线光束上具有其本身的衍射效应。

8. 根据权利要求7所述的设备,其特征在于,所述第一和/或第二光学装置的所述层包括LiF。

9. 根据权利要求8所述的设备,其特征在于,包括LiF层的所述第一和/或第二光学装置还包括折弯成弯曲形状的至少一个节段。

10. 根据权利要求9所述的设备,其特征在于,包括LiF层的所述第一和/或第二光学装置还包括多个节段,每个节段折弯成弯曲形状并且配置成弯曲模式。

11. 根据权利要求6所述的设备,其特征在于,所述弯曲模式包括全旋转360度模式。

12. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,所述第一X射线光学装置使得来自所述靶的特征能量单色化,并且所述第二X射线光学装置使得来自所述靶的韧致辐射能量单色化。

13. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,由所述第一和第二单色化能量引起的所述样品斑点的荧光被用于测量分别在所述样品的涂层和衬底中至少一种元素的浓度。

14. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,所述第一和第二靶材料中的每种靶材料

在所述靶中形成单独的层。

15. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于,所述第一和第二靶材料中的每种靶材料在所述靶上结合为单一合金层。

16. 根据权利要求1所述的设备,其特征在于:

所述第一和第二靶材料中的一种在所述靶上形成为第一层;并且至少两种靶材料在所述靶上被结合为第二合金层。

## 具有使用多材料X射线管阳极和单色光学装置产生的多激励能带的X射线分析器

[0001] 本申请是申请日为2013年2月27日、申请号为201380022274.4、题为“具有使用多材料X射线管阳极和单色光学装置产生的多激励能带的X射线分析器”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 关联申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2012年2月28日提交的No.61/604,251号美国临时专利申请的权益,该美国临时专利申请以其整体通过引用被并入本文中。

[0004] 美国政府权利

[0005] 本发明的某些部分是在国家科学基金会的No. IIP-0839615号补贴的补助下开发的。美国政府对于该发明可具有某些权利。

### 背景技术

[0006] 例如在有利害关系的玩具、环境空气和水中发现毒素的时事以及因而导致的规章要求急迫的需要用于确定毒素元素的分析器。先进的X射线荧光(XRF)分析器在这种毒素和各种样品中有价值的许多其它物质(例如,在消费品中的毒素,和成品油中的各种有害元素)的量化方面扮演了有价值的角色。

[0007] 作为一个典型的示例,制造商、供应商、批发商、零售商和管理机构需要一种用于宽泛的各种消费品的毒素元素分析的长期的解决方案。许多新的规章要求制造商检测许多元素,例如铅(Pb),汞(Hg),砷(As),镉(Cd),铬(Cr),溴(Br),硒(Se),锑(Sb),钡(Ba)和氯(Cl)。在欧盟的规章中,在同质材料中的最大浓度,对于六价铬(Cr6+)、汞、铅、多溴联苯(PBB)和多溴联苯醚(PBDE)而言是1,000ppm,对于镉而言是100ppm。用于儿童用品的新的美国规章(CPSIA)是更加严格地多。例如,在玩具和儿童珠宝中在产品的任何可接近的部分中的最大容许铅水平是小于或者等于100ppm。

[0008] 当前的测量方法或者足够精确但是不能用于工厂车间,或者便于用在工厂车间但是不接近足够敏感或者不可重复。因此,对于本申请而言需要一种真正适用性的分析器。对于快速、可靠、便利、非破坏性的、高度灵敏性、定量的且具有成本效益的分析器,具有强烈的市场需求,用于在制造工厂中,在线或者线上,或者在分布链的任何位置,以单一的器具实现临界且决定性的测量。污染产品能够在加工过程中最有利的位置被排除,基本上减轻或者甚至消除偶然的生产和失误。在销售的几个阶段以及管理者也强烈需要类似的能力,以校验材料和产品的符合性。

[0009] 检测毒素的现存的低成本方法通常是无效的,例如拭子试验。具有需要的精确性的较高成本的方法是昂贵且耗时的。这些方法可能包括用手刮擦取样、在升高的温度和压力下使得它们消解在酸中、使得它们引入到燃烧室中并且分析燃烧产物。一种普遍使用的方法是电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)——一种昂贵、破坏性且慢的方法。可替代的,传统的手持X射线荧光(XRF)枪是快速且无破坏性的,但是仅对于比调节浓度高的浓度可靠的,并且在大样品区上是一般的,并且不能单独地估算漆层。

[0010] 如下面进一步讨论的,本发明提供了一种在制造产品中毒素的测量方法,其具有快速、精确的结果,该方法通过成熟的X射线样品激励和单色化光学技术实现。这种专利光学装置通常在聚焦X射线的的能力上具有10-1,000x的改善;并且光功能分析器特别适合于这些目标市场:从实验室到工厂、野外和门诊的运动测量。

[0011] 在X射线分析系统中,高的X射线光束强度和小的光束光斑尺寸对于减少样品暴露时间、增加空间分辨率和因而提高X射线分析测量值的信号背景比和总质量而言是重要的。在过去,在实验室中的昂贵且强烈的X射线源,例如旋转阳极X射线管或者同步加速器,它们是用于产生高强度X射线光束的唯一可用选择。最近,X射线光学装置的发展使得能够通过聚焦X射线从X射线源收集发散辐射。X射线聚焦光学装置和小的低功率X射线源的组合能够产生具有比得上那些具有较大高功率且更加昂贵的装置所实现的强度的X射线光束。因此,基于小的不贵的X射线源、激励光学装置和收集光学装置的系统大大地扩展了X射线分析设备在例如小的实验室和在野外、工厂或者门诊部等的可用性和能力。

[0012] 在激励和/或检测路径中使得X射线光束单色化也用于激励和/或检测X射线能量谱与感兴趣的各种元素(铅等)对应的非常精确的部分。X射线单色化技术基于在光学晶体,例如锗(Ge)或者硅(Si)晶体上的X射线的衍射。弯曲的晶体能够提供来自X射线源的发散辐射偏转到靶上,同时提供到达靶的光子的单色化。两种普通类型的弯曲晶体已知为单弯曲晶体和双弯曲晶体(DCC)。使用现有技术中已知为罗兰环几何形单弯曲晶体提供了在两个维度上的聚焦,使得X射线辐射不聚焦在第三平面或者直交平面上。双弯曲晶体使得来自光源的X射线聚焦到在所有的三维中的点标上。这种三维聚焦在本领域中被称为“点对点”聚焦。

[0013] 以其整体通过引用并入本文中的共同转让的美国专利No.6,285,506和No.7,035,374公开了用于X射线聚焦和单色化的弯曲的X射线光学装置的各种配置。通常,这些专利公开了形成为弯曲的光学元件的水晶材料(例如,硅)的挠性层。该光学装置的单色化功能和传送效率由光学装置的晶体结构决定。

[0014] 使用聚焦和单色化X射线光学装置将X射线辐射聚焦到具有较高强度的较小的点上的能力能够减少X射线管的尺寸和成本,并且X射线系统因而已经超出实验室扩展到原处现场使用。以其整体通过引用被并入本文中的共同转让的美国专利No.6,934,359和No.7,072,439公开了在激励和/或检测路径上使用双弯曲晶体光学装置的单色波长色散X射线荧光(MWD XRF)技术和系统。在这些专利中说明的X射线光学装置能实现的系统已经在实验室外得到了普遍的成功,例如,在各种的精炼厂、终端和管线的环境中测量石油燃料中的硫。

[0015] 在这种系统中,沿着由光源和样品斑点限定的轴的精确的光学装置校直是必需的,如在上述合并的美国专利No.7,035,374中所示,该专利提出了根据布拉格衍射条件操作的围绕中心轴的弯曲单色光学装置的一种配置。图1a是这种X射线光学配置150的典型的立体图,其具有弯曲光学装置152、X射线光源位置154和X射线靶位置156。X射线光源位置154和X射线靶位置156限定了光源到靶传送轴162。光学装置152可包括多个单独的光学晶体164,所有的这些光学晶体可以是弯曲的并且围绕轴162对称布置。多个晶体164可以围绕所述光源到靶传送轴162配置成旋转的一小部分到全旋转。

[0016] 图1b是沿着图1a的截面线1b--1b截取的截面图,其中,光学装置152的表面、X射线光源位置154和X射线靶位置156为光学装置152限定了半径为R的一个或者多个罗兰圆(或

者焦圆) 160和161。本领域的普通技术人员会意识到,与晶体光学装置152或者单独的晶体164关联的罗兰圆的数量和取向会随着光学晶体152的表面的位置(例如,在光学晶体152上的环形位置的变化)而变化。

[0017] 光学晶体152的内部原子衍射平面也可以不平行于它的表面。例如,如图1b所示,晶体152的原子衍射平面与如下表面形成角度 $\gamma_1$ ,在该表面和它的对应的光圆160或者161的相切点158处,在该表面上引导X射线。 $\theta_B$ 是晶体光学装置152的布拉格角,其确定它的衍射效果。在一个示例中,每个单独的晶体可以根据在上述合并的题目为“弯曲光学设备以及制造方法(Curved Optical Device and Method of Fabrication)”的美国专利No.6,285,506中公开的方法制造。

[0018] 所有的单个的晶体164应该被校直到光源到靶轴162上,满足正确的布拉格条件。因此在尤其用于这种多晶体光学装置的光学校直上的改进保留了有价值的重要范围。已经提出了各种的光学装置/光源组合,以处理热稳定性、光束稳定性和校直问题,例如在共同转让的美国专利No.7,110,506;No.7,209,545和No.7,257,193中公开的那些组合。这些专利中的每一个也以其整体通过引用并入本文中。

[0019] 上述的XRF技术和系统在用于测量一般的同类样品结构(例如在成品油中的硫)的单元分析器中是有用的。但是,在制品中的毒素的测量具有附加水平的挑战。首先,工具应该有同时地或者几乎同时地测量来自相对受限的列表中的不只一种元素,例如上述的10种有毒元素。此外,制品可能实际上是不同种类的,要求小的点分辨率,以及能够检测在大量不同种类的层之一中的毒素(例如,在漆层以及单独地在漆下方的衬底层中的铅的水平)。

[0020] 因此,需要一种改进的X射线分析方法和系统,用于解决与在可能的不同种类的样品中测量多种毒素相关的问题,以能够在工厂和/或在野外实现毒素的测量。

## 发明内容

[0021] 本文公开了一种改进的多种单色X射线激励技术和系统,用于解决这些问题。这些技术能够在当前规章要求低水平的情况下量化消费品中的毒素(例如,铅、镉等)的水平,并且也能够区别漆层和漆层下面的衬底中的毒素,并且也提供了具有重要元素分析能力的其它工业品(例如石油)。

[0022] 在那方面,一方面本发明是用于分析样品斑点的X射线分析设备。X射线管包括靶,电子冲击在靶上以形成发散的X射线光束。该靶具有由第一和第二靶材料形成的表面,每种靶材料制造成在电子撞击上时发出对应的能线图。第一X射线光学装置可设置用于接收发散的X射线光束并且朝向样品斑点引导该光束,该第一X射线光学装置使得发散的X射线光束从第一靶材料发出的能量单色化为第一能量;并且,第二X射线光学装置也可设置用于接收发散的X射线光束并且朝向样品斑点引导该光束,该第二X射线光学装置使得发散的X射线光束从第二靶材料发出的能量单色化为第二能量。由第一和第二单色能量引起的样品斑点的荧光可被用于测量样品中的至少一种元素的浓度,或者单独地测量涂层和底下的衬底中的元素。

[0023] 三种或者更多靶材料可用于靶上。靶材料可在靶上形成为单独的层,或者合金熔合成单层,或者上述两者的组合。材料可发出特征能量和/或韧致辐射;并且,该X射线光学

装置可制造成单色化成特定的X射线能量。根据测量需求也可以设置管能量和/或光学装置之间的顺序。

### 附图说明

[0024] 在说明书的结论部分中特别地指出并且清楚地要求了本发明的主题。结合附图从下面的具体说明中能够使得本发明的上述以及其它目的、特征和优势显而易见,附图中:

[0025] 图1a-b说明了要求校直的晶体X射线光学装置围绕轴的典型配置;

[0026] 图2是根据本发明的一个方面的校直的X射线光学装置和光源组件的透视图;

[0027] 图3示出了根据本发明的由于单色激励能的各种元素的峰值以及多种单色激励能光束的可能布置;

[0028] 图4a-b是根据本发明具有改进的激励X射线管的EDXRF和MWDXRF分析器构造的示意图;

[0029] 图5是根据本发明的典型X射线管的示意图,其具有在不同的层上由多种材料形成的阳极表面;

[0030] 图6是根据本发明的典型的X射线管的示意图,其具有在单一合金层上由多种材料形成的阳极表面;

[0031] 图7示出了根据本发明的一个方面的完工的4层X射线光学结构;

[0032] 图8a示出了使用上述层状结构的点聚焦双弯曲单色光学装置的一个实施例;

[0033] 图8b是图8a的光学装置沿着线A-A截取的截面正视图;

[0034] 图9示出了使用上述层状结构的(相同或者不同的)多种情况的聚焦弯曲单色光学装置(并且示出了罗兰圆几何形状)的另一可能的实施例;

[0035] 图10是根据本发明的原理的悬挂在样品上方的分析机的透视图;

[0036] 图11是根据本发明的原理的典型手持式X射线分析仪器和关联的人机界面模块的透视图;和

[0037] 图12是图10和/或图11的分析器的典型的图形用户界面。

### 具体实施方式

[0038] 改进的X射线光源组件:

[0039] 根据本发明,图2示出了根据本发明的高度校直X射线光学装置和光源组件200的一个实施例。该成套设备的各个方面已经在下列文献中被公开:序列号为no.61/033,899的2008年3月5日提交的题目为“用于精确的X射线分析应用的X射线光学装置和光源组件(X-RAY OPTIC AND SOURCE ASSEMBLY FOR PRECISION X-RAY ANALYSIS APPLICATIONS)”的共同转让的在先提交的美国临时申请;和序列号为no.61/039,220(现在的美国专利号为No.7,738,630B2)的2008年3月25日提交的题目为“用于精确的X射线分析应用的高度校直的X射线光学装置和光源组件(HIGHLY ALIGNED X-RAY OPTIC AND SOURCE ASSEMBLY FOR PRECISION X-RAY ANALYSIS APPLICATIONS)”的文献;和序列号为no.61/042,974(现在的美国专利公开号为No.2011/0170666A1,在2011年7月14日公开)的2008年4月7日提交的题目为“在高度校直的成套设备中具有多种激励能带的XRF系统(XRF SYSTEM HAVING MULTIPLE EXCITATION ENERGY BANDS IN HIGHLY ALIGNED PACKAGE)”的文献;序列号为

no. PCT/US2009/035847的2009年3月3日提交的题目为“在高度校直的成套设备中具有多种激励能带的XRF系统 (XRF SYSTEM HAVING MULTIPLE EXCITATION ENERGY BANDS IN HIGHLY ALIGNED PACKAGE)”的在先提交的PCT申请;和序列号为no. 61/551,602的2011年10月26日提交的题目为“用于多个高度校直的X射线光学装置的支撑结构 (SUPPORT STRUCTURE FOR MULTIPLE HIGHLY ALIGNED X-RAY OPTICS)”的文献;上述的每一个文献都被转让给本发明的受让人:X射线光学系统公司 (X-Ray Optical Systems, Inc.), 并且其中的每一个文献都以其整体通过引用被并入本文中。

[0040] 如在这些申请中所述,该组件可包括第一部分210、第二部分220和第三部分230,其共同使得X射线管240沿着中心传输轴Z与样品斑点250校直。沿着该轴也校直的是多个光学装置载置组件222,224和226,其支持也需要与传输轴z校直的典型的单色光学装置(如在本文中别处所述)。

[0041] 提供有效、经济、便携分析性能的能力很大程度上依赖于X射线管和光学技术。在那方面,某种管和光学技术可被结合用于较小的便携系统,例如紧凑的电子轰击X射线管。这种类型的X射线管的一个例子可从牛津仪器 (Oxford Instruments) #5000系列获得,与花费好几千、或者数十万美元(对于许多应用而言这是成本高昂的)的较高功率实验室光源相比,该产品可以每管低于\$2000的价格以低于100瓦特(即,75瓦特)操作。另一个例子是瓦里安VF-50J(类似于这里所示的),在形状上是管状的,并且其具有钼(或者其它)材料、以每个几千美元的价格、在50瓦特或者更低的瓦特条件下操作,如下进一步所述。

[0042] 部分210,220和230示出为是典型的管状形状的形式。具体地,部分示出为接近圆筒的形式,具有圆形截面,是管形的一种类型。管状部分210和220的截面也可以是正方形、矩形等。示出的具有圆形截面的管状形状提供了使用外周配合表面和内周配合表面的部分-部分对齐技术(section-section alignment technique)。

[0043] 第二部分220也适于附接光学装置载架222,224和226,其可被构造成用于使得X射线光学装置(未示出)被可调节地安装并且分别与部分220以及最终与传输轴Z校直;或者(未示出)该部分能根据题目为“用于多个高度校直的X射线光学装置的支撑结构 (SUPPORT STRUCTURE FOR MULTIPLE HIGHLY ALIGNED X-RAY OPTICS)”的上述合并的美国专利申请形成。使用某种聚焦和/或校准光学装置能够实现X射线光束聚焦和/或单色化,例如,像在共同转让的美国专利No.6,285,506;No.6,317,483和No.7,035,374中公开的那些弯曲晶体单色光学装置;和/或多层光学装置;和/或HOPG光学装置;和/或例如在共同转让的美国专利No.5,192,869;No.5,175,755;No.5,497,008;No.5,745,547;No.5,570,408和No.5,604,353中公开的那些多毛细管光学装置(polycapillary optics)。上述专利中的每一个都以其整体通过引用被并入本文中。特别注意的是弯曲单色光学装置(本文在别处讨论),其需要沿着传输轴的精确校直并且与之具有一定距离,以满足有价值的合适的布拉格条件。

[0044] 第三壳体部分230在其鼻锥体的尖部包括孔,其需要与传输轴z校直,用于以来自(一个或多个)光学装置的聚焦的(一个或多个)X射线光束正确照射样品斑点250。在该部分内部也可以包括用于附加防护的锥体,其刚性地或者可调节地安装到部分230上。部分230也可在其上具有刚性安装的典型的能量分散检测器260,其本身需要与传输轴z紧密校直。部分230和/或其鼻锥体也可沿着与传输轴Z直交的方向被调节。其它类型的光学装置和检测器(例如波长发散)也可以使用,在检测路径上可具有或者不具有类似的光学装置。



[0045] 也示出了具有其本身的载架272的自动快门系统,其能用于X射线安全目的(即,全封闭快门),并且也用于在从单一非同时激励到完全同时激励的范围内的任何混合中,或者其任何的混合中,选择哪个X射线光束(来自光学装置)应该被应用到样品上。这对于下面讨论的多能量激励技术而言尤其重要。

[0046] 根据本发明的另一方面,装置200的多个光学装置可以是不同的,即,可以被调节到X射线能量谱的不同部分,以使得在X射线能量带的各个区域中的元素检测和量化最优。通常,对于发荧光并且因而接受检测和测量的元素而言,激励能量必须处于该元素的X射线吸收边或者高于该吸收边。因此,要使得所有的有价值元素发荧光需要激励能高于该有价值元素的吸收边。

[0047] 作为一个示例,并且参照附图3,使用上述的点聚焦单色光学装置,来自例如以约17keV的钨靶X射线管的特征能量线E1可以被聚焦到样品上,通常使得具有低于17keV的有价值的荧光线的元素发荧光。其激励效应逐渐减少,但是,对于具有荧光线的元素而言,下降地更多(例如在该示例中低于10keV)。

[0048] 根据本发明,(一个或者多个)附加的光学装置可用于同时地获取从同一X射线管传输的非特征宽韧致辐射能,并且在例如能量E2,E3,E4,E5...处提供附加激励能量线,每条线均来自于对应的点聚焦单色光学装置。如下面进一步讨论地,高于17keV(未示出)的能量也能使用。该技术可用于在周期表中的各种范围内的元素有效低背景激励。当管包括具有各自的特性线的多种材料时,这些光学装置也可被用于从管中获取不同的特性能。

[0049] 在上述的一个典型的系统实施例200中,三个光学装置分别具有31keV(来自韧致辐射)、17keV特性钨线,以及7keV线(也来自韧致辐射)。

[0050] 这些线可以提供来自周期表(伴随它们的原子序数列出)的有价值元素的下面的合适范围的最优激励:

[0051] 31keV:从约Zr(40)到Te(52)

[0052] 17keV:从约Cl(17)到Br(35);Rb(37)到Sr(38);Zr(40);

[0053] Cs(55)到Bi(83);Th(90);U(92)

[0054] 7keV:从约Al(13)到Co(27)

[0055] 通过使用不同的光学装置和管材料,不同的激励角和/或能量可同时地(使用快门系统或者顺序地,或者其任何组合地)应用到样品上。因为不同的能量引起不同的荧光效果,所以在检测路径上能够确定更多信息。例如,较高的能量穿透较深的深度,并且能够用于检测材料中的衬底层(而不是漆层)。此外,即使较低的能量可穿透漆水平,最终的荧光也不可以更加看透材料构成。

[0056] 有些元素可能以通常超出检测器的解决能力的间隔存在于能量带上(例如Cd和Sn),并且事实上具有重叠的K/L线和吸收能。并且通常使用的铅的替代品锡(Sn)可能在检测路径上掩盖镅。因此,激励恰低于较高元素(Sn)的吸收,因而没有使得锡激励,而是有效地激励了所有的镅,这可用于使得较低元素(Cd)隔绝。

[0057] 由两种不同的激励能引起的荧光光谱的比率也能被开发用于关于样品的附加信息。

[0058] 改进的X射线机:

[0059] 根据本发明的一种改进的EDXRF机300以示意图形式示出在图4a中,典型形式是具

有低(326)、中(324)和高(328)能激励光束的小点三色系统。该单元包括这样的三个DCC光学装置、产生发散的X射线光束342的一个小点X射线管340和能量发散检测器350。具有短焦距的三个DCC光学装置可用于使得低、中和高能X射线344聚焦到样品360上的单一点上,以刺激激发荧光。短焦距能够产生非常紧凑的几何形状。不像低和中能量光学装置一样,高能光学装置可以衍射韧致辐射或者以低强度从光源或者从管上的不同材料发出的其它特性线光子。如下面的进一步讨论,一种创新的360°多层DCC光学装置可用于获取高X射线通量,例如用于低水平Cd和Sb分析。在一个实施例中为硅漂移探测器(SDD)的能量分散检测器350被用于分析荧光光谱。整个系统可被设置成约45x 40x 30cm(18x 16x 12in),重约9kg(201b),因而满足上述的操作需求(例如线上或者在线)。

[0060] 在该分析器中,因为由单色激励提供的低的光谱背景,可以测量三光束的离散峰。更重要的是,来自所有三种能量的离散峰为层状样品的定量分析提供了非常有用的信息。在三种光束的取样深度上的不同为软件逻辑和控制运算法则提供了物理基础,以使用FP分析在层状样品中获得元素浓度。

[0061] 如下面进一步的讨论,X射线管340在还具有进一步优势的X射线激励能量上提供了某些改进。

[0062] 图4b以示意图示出了也是根据本发明改进的一种改进的MWD XRF X射线分析机301。该X射线分析机可具有要求与典型的样品单区360中的样品校直的焦点。在一个实施例中,该机器301也包括X射线光源340(由电源341提供动力)和检测器350。X射线光学装置325和/或326可以被置于该机器的激励和/或检测路径中。这些光学装置提供了与样品斑点的高度的校直,以在上述的需要的检测限制时起作用。

[0063] 用于这些系统中的任一个的光学装置可包括例如弯曲晶体单色光学装置,其例如为如下的光学装置:在共同转让的美国专利6,285,506;6,317,483;7,035,374和7,738,629中公开的光学装置;和/或多层光学装置;和/或HOPG光学装置;和/或X射线过滤器;和/或例如在共同转让的美国专利5,192,869;5,175,755;5,497,008;5,745,547;5,570,408和5,604,353中公开的那些多毛细管光学装置(polycapillary optics)。也可使用例如在共同转让的美国专利7,110,506和7,209,545中公开的那些光学装置/光源组合。上述提到的专利和专利申请中的每个都以其整体通过引用并入本文中。

[0064] 改进的X射线管靶:

[0065] 在一个实施例中,本发明指的是在X射线光源靶材料和操作原理上的下面的改进。尤其是当与本文中在别处说明的光学装置组合使用时,改进的光源靶材料和操作kV电势能提供激励能量的进一步的用户化。术语“管”和/或“光源”在本文中被广义地使用,意味着在用例如电子轰击激励时从靶产生X射线的任何类型的装置;并且能包括任何的端窗或者侧窗实施例。下面的材料层可适用于反射表面和传送表面类型的X射线光源,没有限制。

[0066] 简要总结,X射线管可包括靶,电子撞击到靶上,以形成散射的X激光束。靶具有由第一和第二靶材料形成的表面,每种靶材料在被电子撞击时可被制作成发出对应的能线图。第一X射线光学装置可设置用于接收发散的X射线光束并且朝向样品斑点引导该光束,第一X射线光学装置使得发散的X射线光束从第一靶材料发出的能量单色化成第一能量;并且第二X射线光学装置也可设置用于接收发散的X射线并且朝向样品斑点引导该光束,该第二X射线光学装置使得发散的X射线光束从第二靶材料发出的能量单色化成第二能量。由第

一和第二单色能量引起的来自样品斑点的荧光被用于测量在样品中的至少一种元素的浓度,或者单独地测量在涂层中和下部衬底中的元素。

[0067] 三种或者多种靶材料可用于该靶。靶材料可以单独的层形成在靶上,或者可合金熔合成单层,或者两者的组合。该材料可发出特征能量和/或韧致辐射;并且X射线光学装置可制造成单色化成特定的X射线能。也可以根据所需的测量来设置管能量和/或光学装置之间的顺序。

[0068] 根据本发明的这些方面,如图5所示,以示意图示出了典型的紧凑电子轰击X射线管340,其具有可以被加热(通过施加电压)到一定温度,以使得电子346朝向靶344热发射的电子枪/丝345。这些发射的电子可以通过与覆盖有靶材料的靶(例如阳极)344的电势差被加速,由此它们冲击在靶的给定表面区域中。发散的X射线342由于在靶的加速电子和原子之间的撞击而从靶发射。为了控制光斑尺寸,电磁调焦装置347可定位在丝345和靶(例如阳极)344之间。

[0069] 根据本发明,靶344可涂覆有两种或者多种材料,每种材料具有不同的X射线特征能量或者与电子346对应的其它能线图。作为如图5所示的一个例子,三种不同材料352,354和356的三层分别形成在靶344的上表面上。这些材料中的每一种可被选择成具有不同的特征X射线能量或者其它的能线图,使得从管发出的X射线342能含有不同的特征能量。在一个示例中,Fe上层(具有约6.4keV的K $\alpha$ 线)可应用到Mo层(具有约17.4keV的K $\alpha$ 线)之上。这会使得更大且可预知的X射线能量能够被传送到样品上(能够通过用于更大频谱收缩的上述激励光学装置被单色化)。在另一示例中,Co上层(具有约6.9keV的K $\alpha$ 线)可应用到Mo层(具有约17.4keV的K $\alpha$ 线)之上。

[0070] 虽然不需要,但是通常具有较低X射线特征能量的材料应该被置于上层,因为较高kV的电子束会可能朝向下层穿透上层,并且会更加有效地使得下层激励到排斥上层;但是较低kV的电子束不会穿透上层,因而更加有效地激励处于其特征能量的上层材料。

[0071] 应用的管电势kV也可从外部(例如通过电缆341)控制,以单独的产生某所需的特征能量(例如使用可控电源-未示出),用于通过多靶材料层进一步最优化所需X射线能的激励;在一个实施例中,使用可控排序技术来根据测量需求按顺序可选择地使用不同的能量。光学装置排序可单独使用或者与管kV排序结合使用,包括:根据需要使用上述快门物理地更换光学装置,或者使用光学装置的输入孔在靶的单独的区域“弄尖”,在一个实施例中,其可被形成为在不同的表面区域上具有不同的材料。

[0072] 根据本发明的另一方面,以示意形式在图6中示出了类似的典型的紧凑电子轰击X射线光源340,其具有电子枪/丝345,可(通过施加电压)被加热到一定温度,使得电子346朝向靶344热发射。这些发射的电子可以通过与覆盖有靶材料的靶(例如阳极)344的电势差被加速,在此它们冲击到靶的给定表面区域内。发散的X射线342由于在加速电子和靶的原子之间的撞击而从该靶被发出。为了控制光斑尺寸,电磁聚焦装置347可定位在丝345和靶(例如阳极)344之间。

[0073] 根据本发明,靶344'可涂覆有2种或者更多种材料,其具有不同的X射线特性能量或者对应电子346的其它能线图。作为一个示例,如图6所示,两种不同材料的单一层360可形成在靶344'的上表面上。如图5所示,这些材料中的每一种可被选择为具有不同的特征X射线能量或者其它的能线图,使得从管发出的X射线342能具有不同的特征能量。但是,在该示

例中,该两种不同的材料被合金熔合成同一层360。

[0074] 在一个示例中,Ce材料(具有约34.7keV的K $\alpha$ 线)可合金熔合到Mo材料(具有约17.4keV的K $\alpha$ 线)中。这会使得更大且可预知的X射线能量能够从单一靶层被传送到样品上(能够通过用于更大频谱收缩的上述的激励光学装置被单色化)。

[0075] 也可以使用离散材料层(图5)和合金熔合材料层(图6)的组合。例如,Co上层(具有约6.9keV的K $\alpha$ 线)可应用到Ce材料(具有约34.7keV的K $\alpha$ 线)和Mo材料(具有约17.4keV的K $\alpha$ 线)的合金熔合层之上;共同在仅有Mo(具有约17.4keV的K $\alpha$ 线)的基本离散层之上。在该示例中,具有较低X射线特征能量的材料(Co)被置于上层,因为较高kV电子束会趋于朝向较低Ce/MO和Mo层穿透上层,并且使得下层更加有效地被激励到排斥上层;但是较低kV电子束不会穿透上层,因而更加有效地激励处于其特征能量的上层材料(Co)。

[0076] 如上所述,应用的管电势kV可被控制以(例如通过电缆341)单独产生某所需的特征能量(例如使用可控电源-未示出),用于通过多靶材料层进一步最优化所需X射线能的激励;在一个实施例中,使用可控排序技术来根据测量需求按顺序可选择地使用不同的能量。光学装置排序可单独使用或者与管kV排序结合使用,包括:根据需要使用上述快门物理地更换光学装置,或者使用光学装置的输入孔在靶的单独的区域“弄尖”,在一个实施例中,其可被形成为在不同的表面区域上具有不同的材料。

[0077] 靶材料和管kV可被选择以从光源激励更宽带的韧致辐射能,其然后可根据系统需要由单色光学装置(或者不由它)光谱变窄。具有可预知X射线能线图的任何材料都可被使用,包括上面提到的那些材料或者其它材料,包括,但不局限于,Rh,W,Cr等。靶层可使用各种沉积和/或溅射技术形成。

[0078] 改进的X射线光学装置:

[0079] 在一个实施例中,本发明也指在能与本文公开的任何改进结合使用的X射线光学装置上的下面的改进:包括但不局限于上述的管改进。改进的光学装置被公开用于不同元素的激励范围;例如,用于不同的能量、不同的输入焦距(这经常等同于输出焦距,但不总是等同)和不同的光学晶体。本文使用(但是没有限制)约3到7keV的低能量装置;约15到20keV的中等能量装置和约30到40keV或者更高的高能量装置。

[0080] 公开了使用不同的晶体材料的两个光学装置:硅(Si)和氟化锂(LiF)。为了使得光学装置的性能最大化,由光学装置选择的靶的能量需要是来自阳极靶材料的强的特征线。LiF(200)能为弯曲晶体光学装置增加单色束通量。LiF具有宽的摇摆曲线,并且能够从较大的光源光斑尺寸获取更多的光子,因此较大光源光斑尺寸的衍射效率高于Si晶体的衍射效率。因此,对于较大的光源光斑尺寸(例如>500 $\mu$ m)而言,衍射通量比Si晶体大很多。此外,对于相同的厚度而言,LiF比Si更容易弯曲。如在本文中别处所述,由Si和LiF制成的两种光学装置可具有约翰几何设计。

[0081] 为了获得高强度光束,公开了具有非常高的收集立体角的几何形状。公开了用于如图4a所示的这种高能光学装置的LiF的完全旋转椭圆体点到点聚焦。为了获得全360°椭圆体光学装置,公开了三个相同的椭圆体节段,每个节段具有约120°的旋转角。该三个节段校直到同一焦点,并且形成了全旋转光学装置。该设计的总的收集立体角可以是>0.03sr.,这比之前的设计大约40X。因为用于从椭圆体的焦点发出的点光源的入射角的稍微的改变,所以加宽了反射能量带宽。

[0082] 以上述聚焦光学装置之任一可获得的光斑尺寸在直径上能从约0.4mm到0.8mm到1.0mm到2.0mm的范围变化,便于分析消费品上的小部件。此外,根据光学装置的形状,光学装置可以任何形状产生光斑尺寸。

[0083] 根据在序列号为no.11/941,377、2007年11月16日提交的题目为“包含具有各自的晶体取向的多层的X射线聚焦光学装置(X-RAY FOCUSING OPTIC HAVING MULTIPLE LAYERS WITH RESPECTIVE CRYSTAL ORIENTATIONS)”的共同转让的在先申请的美国专利申请中说明的技术,能够实现上述层状光学装置中的任一种,该专利申请的整体通过引用被合并。

[0084] 图7示出了具有四个完结层的一种这样的最终的薄的层状的结构1110,每一层具有其自身的预定的晶体取向。虽然在该示例中示出了四层,但是根据设计参数,本发明可以包含任何的多层。并且,不是所有的取向需要不同。通过预先确定每一层的晶体取向,可总体上最优化该结构的衍射属性。

[0085] 每一单独的晶体层具有单独的衍射效应。这些衍射效应可以单独地被模拟,然后根据最终的设计标准,在最后的的光学装置上的它们的总的效应可以被预测和实现。这与具有埃/纳米厚度的许多层的已知的“多层”光学装置相反,这种已知的装置的每层没有单独的衍射效应,但是,其中在层之间的相互作用形成了总的衍射效应。

[0086] 在本发明的另一方面,不同材料成分的层可用在同一光学装置上,在层(或者其混合)之间具有相同或者不同的晶体取向;并且可以使用类似(或者相同)材料成分的层,也是在层(或者其混合)之间具有相同或者不同的晶体取向。在本发明的这些方面中的任一方面,可以使用绝缘体上材料(material-on-insulator),或者可以使用粘合剂(例如环氧树脂)层,以根据在该合并的申请中讨论的步骤的顺序使得相邻的晶体层接合。

[0087] 结构1110然后可形成成为弯曲单色光学装置,包括双弯曲晶体(DCC)光学装置(或者其单独的节段)。这种双弯曲光学装置的一个实施例在图8a和8b中示出,并且在2001年9月4日出版的美国专利No.6,285,506B1中具体说明,其整体通过引用被并入本文。

[0088] 在图8a的实施例中,双弯曲光学装置包括挠性层状光学装置1110、厚环氧树脂层1112和支撑板1114。该装置的结构在图8b中以截面正视图进一步示出。

[0089] 在该装置中,环氧树脂层1112使得挠性层1110保持并且约束到具有曲率的选定几何形状。优选地,环氧树脂层的厚度大于20 $\mu\text{m}$ ,挠性层的厚度大于5 $\mu\text{m}$ 。另外,环氧树脂层的厚度通常比挠性层的厚度厚。挠性层可以是各种材料中的一种,包括在本文中所述的那些材料。环氧树脂层1112可以是具有 $10^3$ 到 $10^4$ 泊级的粘性和30到60分钟使用时限的浆糊类型。支撑板1114可以是与环氧树脂很好结合的固体。支撑板的表面1118可以是平直的(图8a)或者是弯曲的,并且其精确的形状和表面加工对于挠性层的形状和表面加工而言是不重要的。在图8a-b的装置中,不需要特定制备的支撑板。

[0090] 围绕挠性层的可以是薄片保护材料1116,例如为薄塑胶,其可围绕挠性层边缘使用(参见图8a)。保护材料保护制造模具,使得模具可再利用,并且对于具有确切尺寸或者比挠性层小的模具而言或者对于牺牲模具(sacrificial mold)而言不是必要的。

[0091] 本文公开的任意的的光学装置根据应用可以任何方式成形,包括,但不局限于,单向曲率(单弯曲晶体-SCC)、双向曲率(双弯曲晶体-DCC)以及其它设计。例如双弯曲晶体(DCC)光学装置的双弯曲光学设备可用于材料分析,以从大立体角收集和聚焦X射线并且增加X射线光源的可用通量。通过与小X射线光源使用的环形晶体的衍射能够实现特征X射线的三维聚

焦。这种点对点约翰几何形状示出在图9中。每个晶体光学元件1200的衍射平面可平行于晶体表面。如果包含点光源和焦点的焦圆1210具有半径 $R_0$ ，那么晶体表面在焦圆的平面上具有例如曲率为 $2R_0$ 的半径 $R$ ，并且在垂直平面上具有 $r=2R_0\sin^2\theta_{\text{Brag}}$ 的曲率半径，半径的中心位于光源和焦点之间划出的线段上。从光源发散并且以晶体的摇摆曲线内的角度入射在晶体表面上的X射线会被有效地反射到焦点或者成像点上。对于基于DCC的系统而言，在焦点处的单色通量密度是几个数量级，高于相对物距具有更高功率光源和类似光源的传统系统。这种增加对于用在许多不同的应用中，包括(如本文所述的)X射线荧光和衍射，获得了非常高的灵敏性。

[0092] 作为一种进一步的增强，图9示出了该光学设备可包括以栅格模式围绕罗兰圆配置的多个双弯曲晶体光学元件1200，每个元件由上述的挠性结构1110形成(具有相同的或者不同的元素到元素层结构)。这种结构可配置成通过布拉格衍射使得发散辐射的获取和改向最优。在一方面，具有不同的原子衍射面方向的多个光学晶体可用于朝向焦点捕获且聚焦发散的X射线。在另一方面，晶体的二维或者三维矩阵可相对于X射线光源定位，以在三维中捕获且聚焦发散的X射线。在2006年4月25日出版的上述合并的美国专利No. 7,035,374 B1中介绍了这种结构的进一步的细节。

[0093] 层状光学结构具有下面的优势：

[0094] -该光学装置的马赛克性(mosaicity)和摇摆曲线可由层取向设计控制。

[0095] -该光学装置的效率增加-每层(具有其自身的原子取向)能具有其自身的视场，形成了合成视场，这增加了效率并且允许光学装置适应较大的光源光斑尺寸。并且，通过适应较大的光源光斑尺寸，系统的实现更加容易。

[0096] -在某些单色应用中可控制并且有利地增加光学装置的带宽(即，单色化)。

[0097] 改进的分析器系统：

[0098] 在图10中示出了使用典型的SDD检测器、改进的光源和低、中和高能光学装置根据本发明构成的典型的EDXRF分析器系统，其测量样品玩具。

[0099] 用于具有康普顿/瑞利(C/R)建模的单色系统的基本参数(FP)技术可用于处理由上述的光学装置和/或管产生的多个单色光束激励的样品检测的X射线荧光数据。FP技术基于单能量激励光束，并且适合于批量且同质的测量。多个单色光束可用于感应光谱的不同部分，并且用于使得在漆层中以及单独地在衬底中的毒素反卷积(de-convolute)。

[0100] 频谱处理器(SP)可用于根据多个单色光束激励适应能量色散X射线荧光(EDXRF)频谱。来自检测器的以数量对能量谱的原始频谱数据可用于输入。可使用大量技术来说明频谱中的各部分，例如用于峰拟合的高斯建模。也考虑了系统和检测器中的噪音。

[0101] 对于涂层定量分析而言，基于基本参数(FP)的技术也是有用的。在该技术中，根据大量的测量要素模拟吸收、荧光和散射。由于使用了单色光束，所以与用于多色激励的FP方法相比计算能被简化。

[0102] 层状模式的FP可能需要漆和衬底的组合的光谱，然后仅需要衬底的光谱，以溶解漆/衬底样品的单独的成分。一种技术挑战是，由于在不能检测的漆中的低Z元素(C, H, O)，漆的每单位面积的质量是未知的。用于涂层的这种每单位面积的质量，称为 $\rho t$ (密度 $\times$ 厚度)，应该被确定，以计算毒素的质量分率。采用两个或者多个单色光束，能够分别地确定漆和衬底样品中的毒素浓度。

[0103] 另外,根据本发明并且参照附图11,也能根据本发明的原理实现较小“手持式”X射线分析器。手持式X射线分析器在过去的几年中因为它们的可运输性以及容易使用性已经获得流行。在图11中也示出了人机接口模块,其可包括用户接口、FP处理器和/或用于手持分析器的电源。这样的接口也可以与分析器构成整体。

[0104] 在图11中示出了用于这些系统中任一个的典型的图形用户界面(GUI)。该典型的GUI允许用户选择样品类型、显示10元素浓度和关联光谱。该GUI也可显示样品的活体图像,以辅助样品定位。在图12中示出了GUI的快照。

[0105] 本文说明的方法步骤仅是示例。对于在其中说明的这些图表或者步骤(或者操作)可以有许多的变化,均不脱离本发明的精神。例如,步骤可以不同的顺序进行,或者可以增加、删除或者改变步骤。所有的这些变型都被看作是要求保护的发明的一部分。

[0106] 虽然已经在本文中具体地示出和说明了优选的实施例,但是,在不脱离本发明的精神下可进行各种的变型、增加、替代等,这些因此被认为是在下面的权利要求书中限定的本发明的范围内,这对于相关领域的普通技术人员而言是显而易见的。

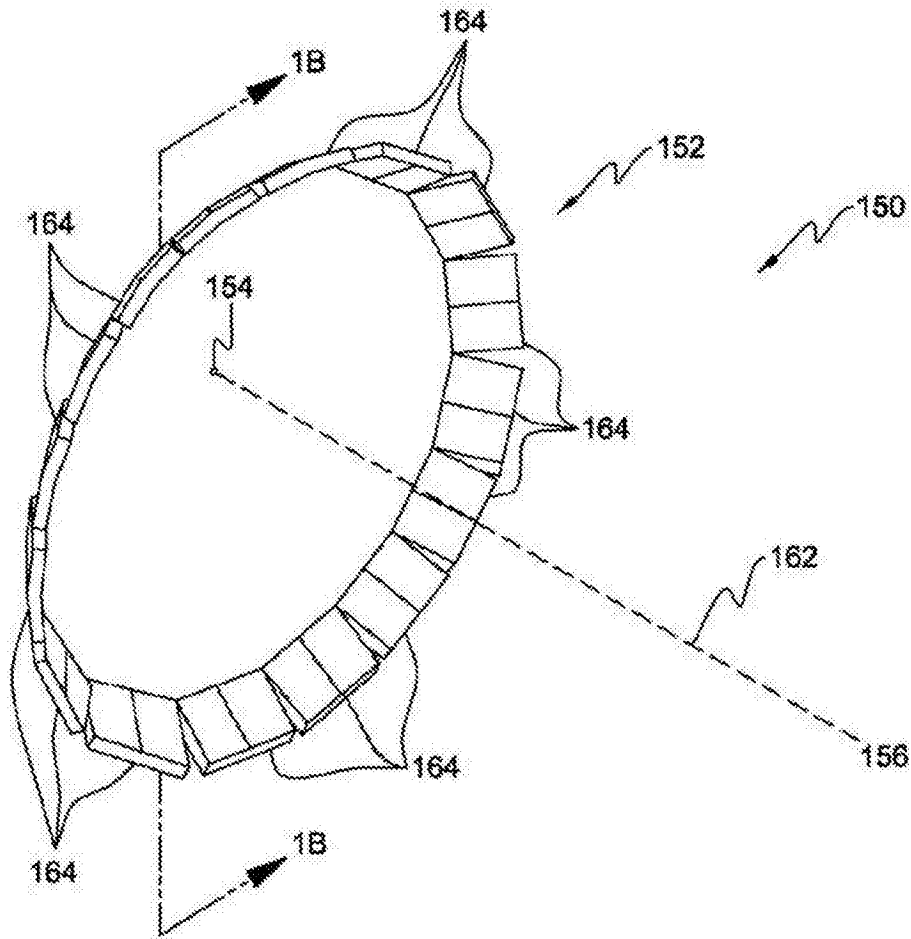


图1A



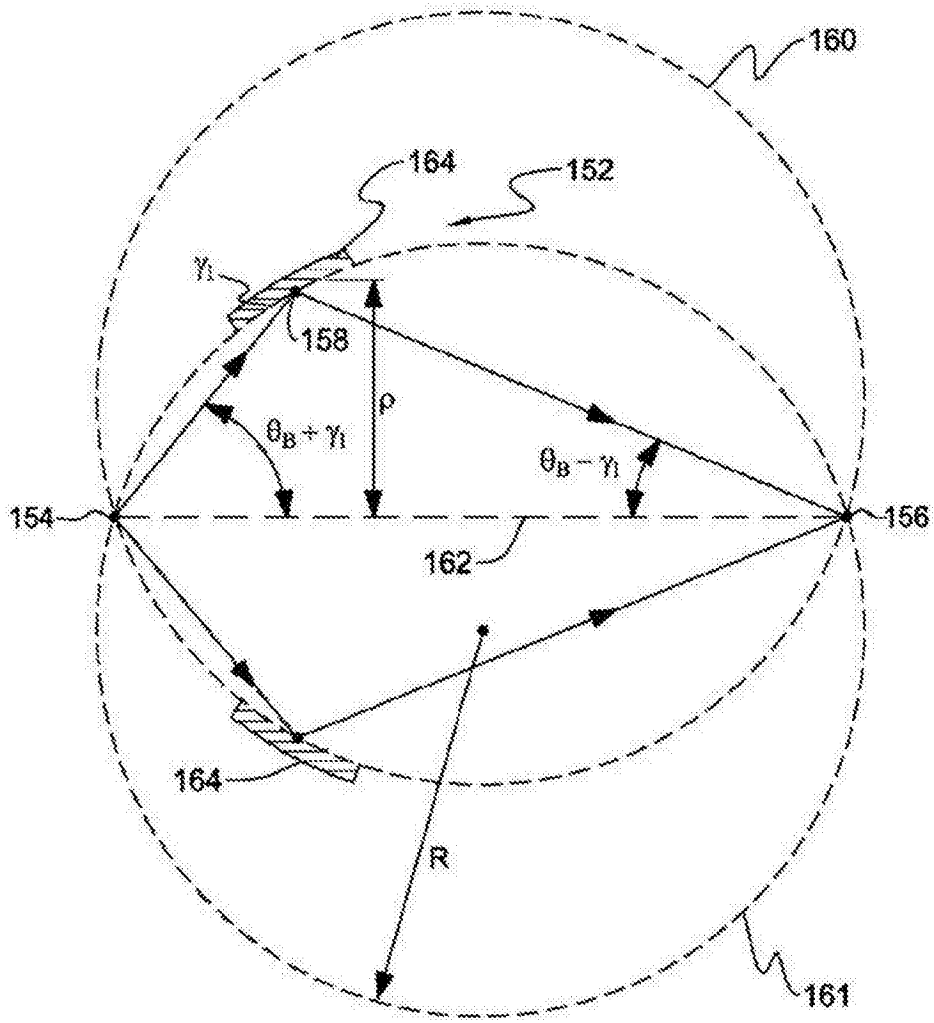


图1B

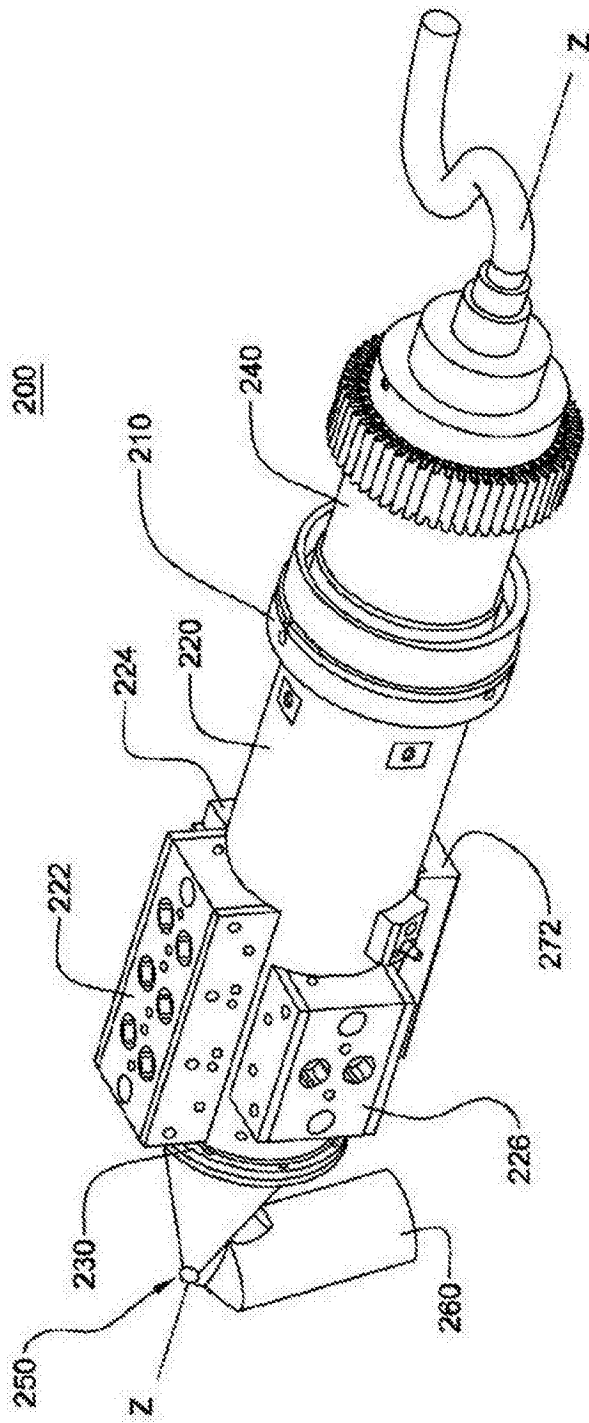


图2

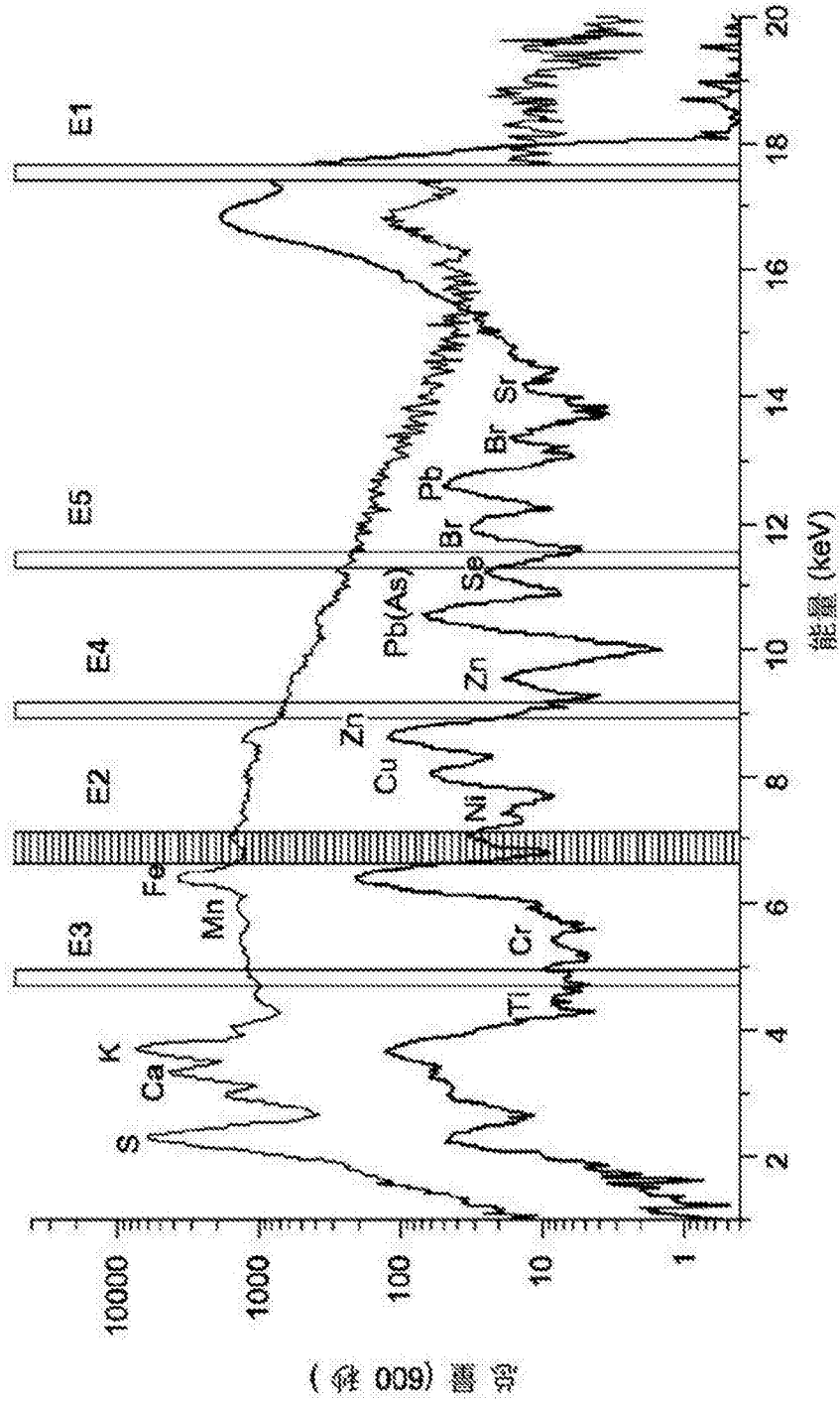


图3

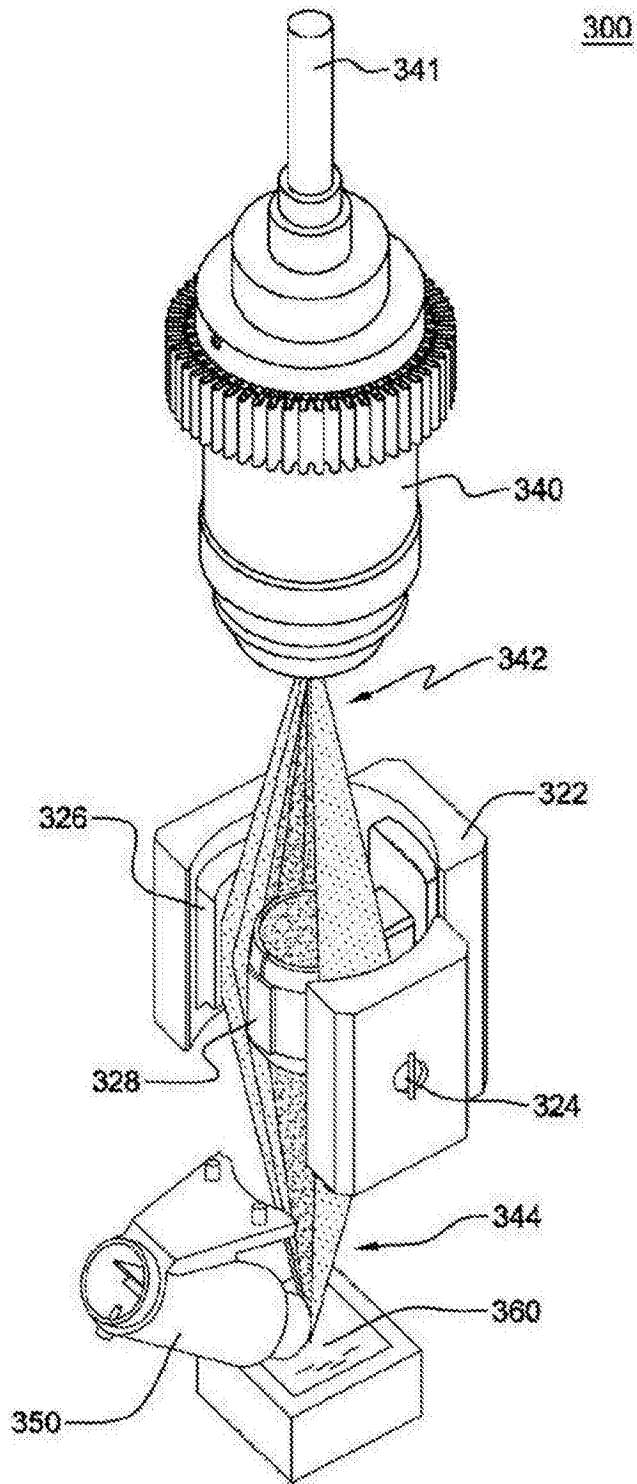


图4a

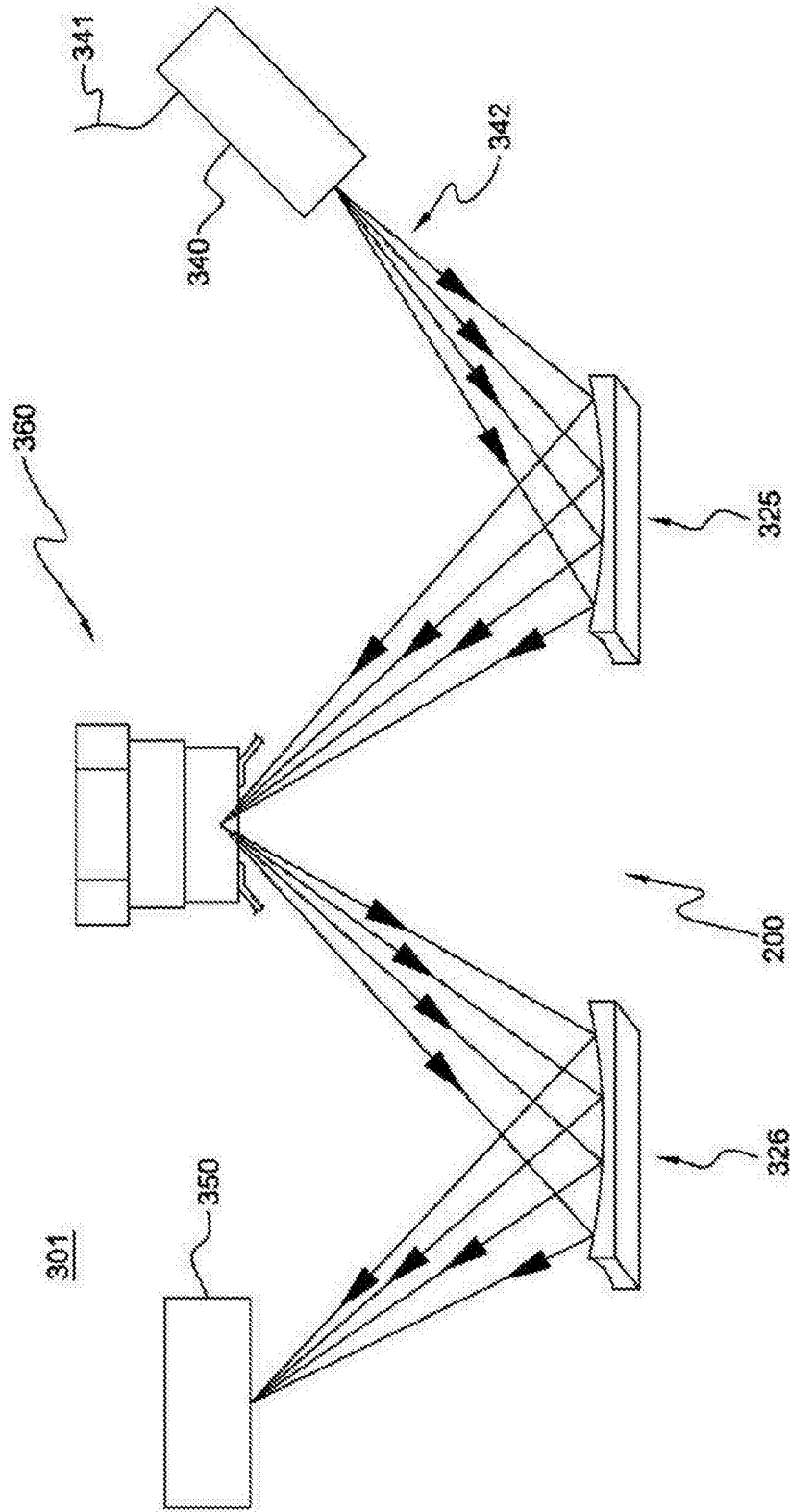


图4b

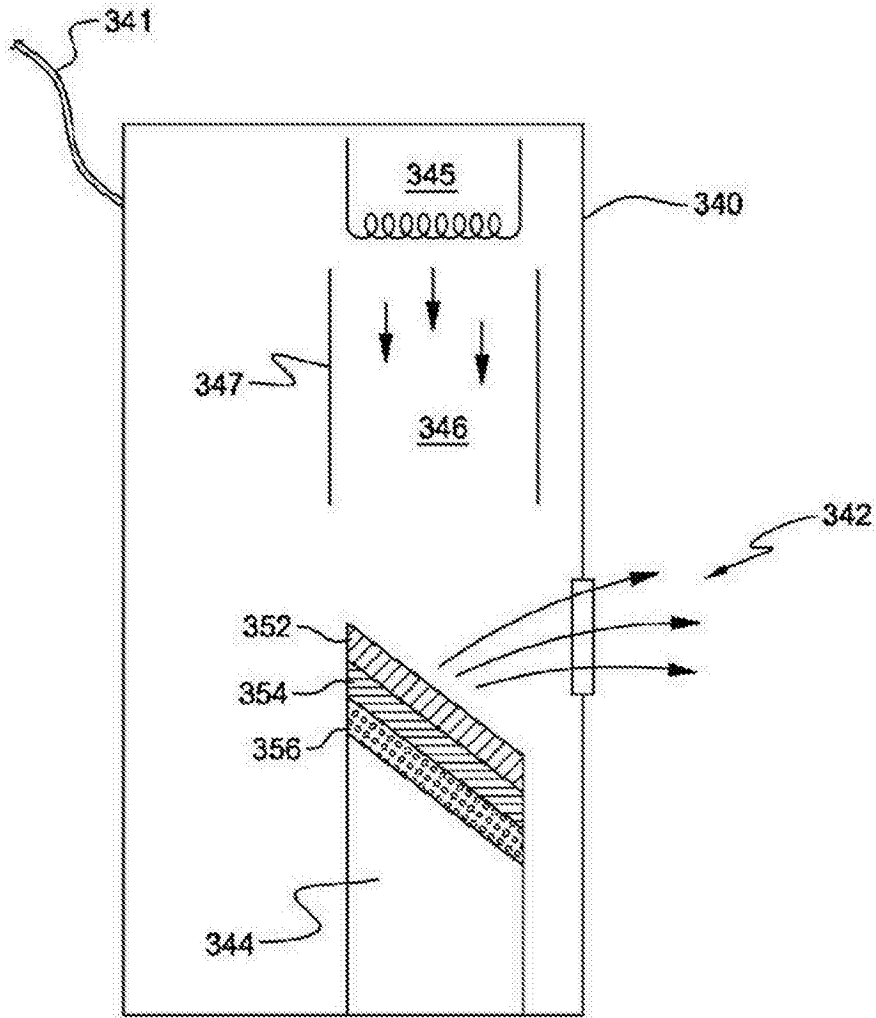


图5

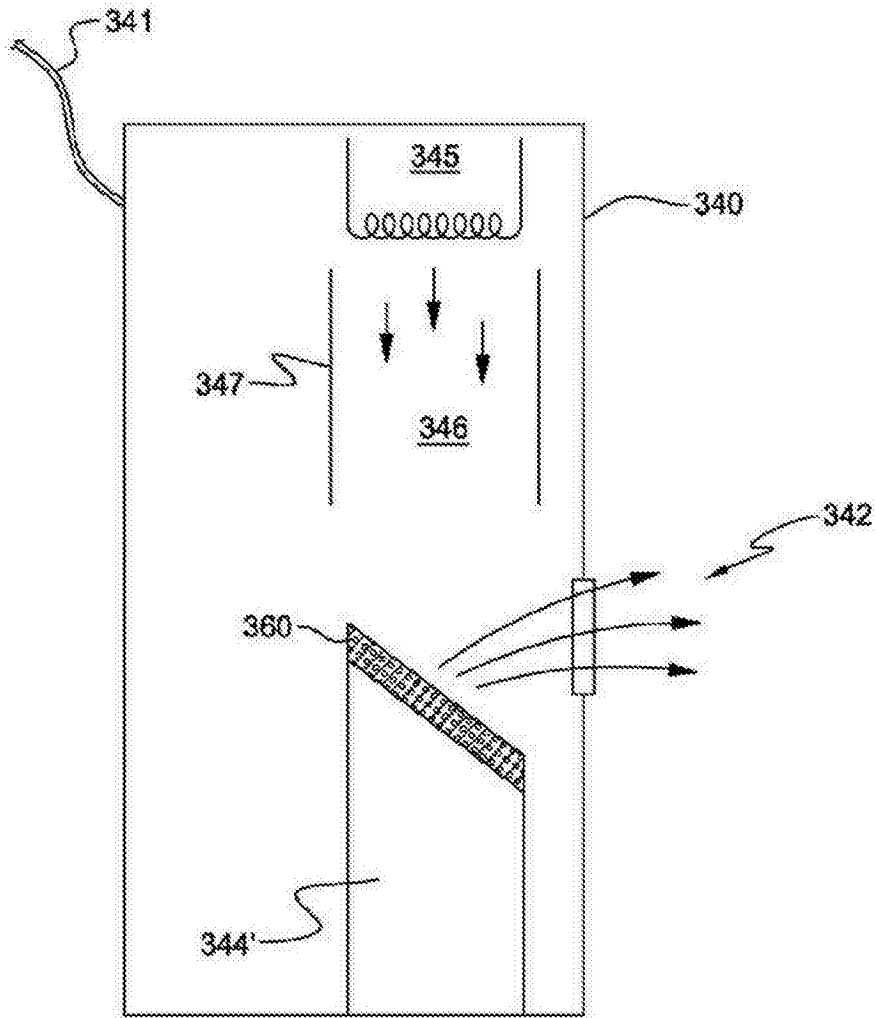


图6

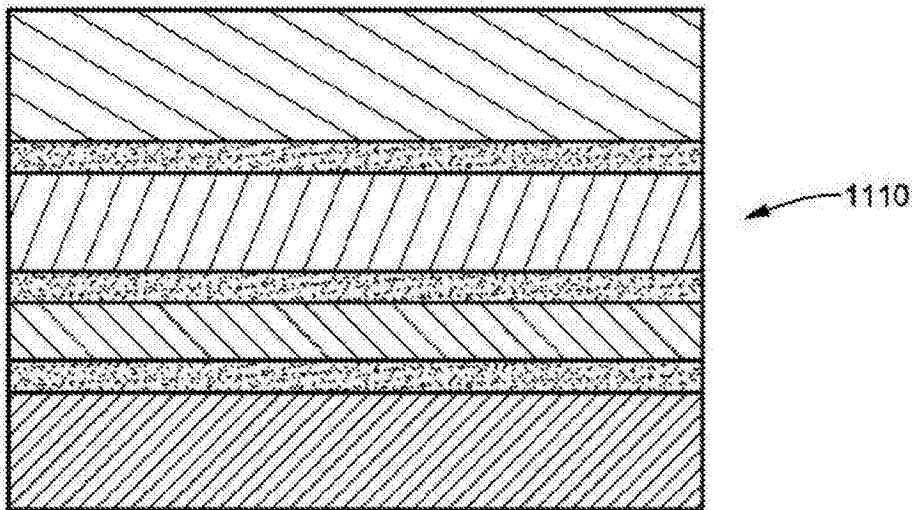


图7

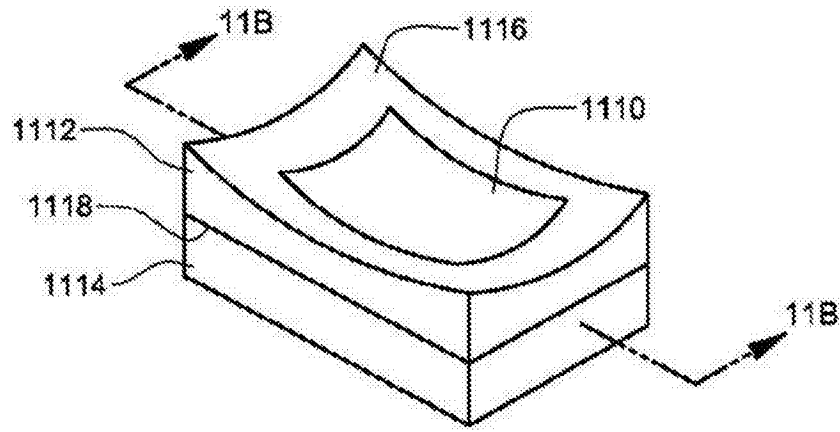


图8A

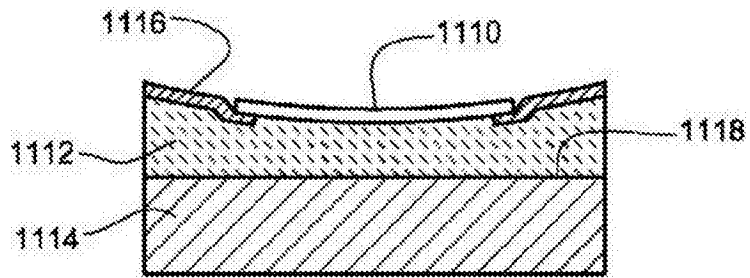


图8B



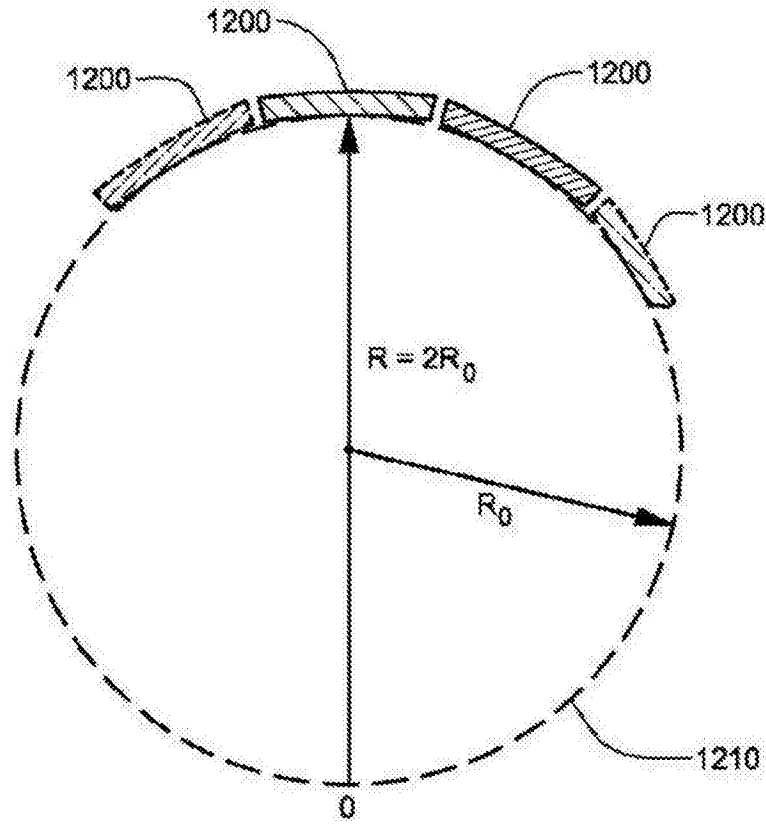


图9

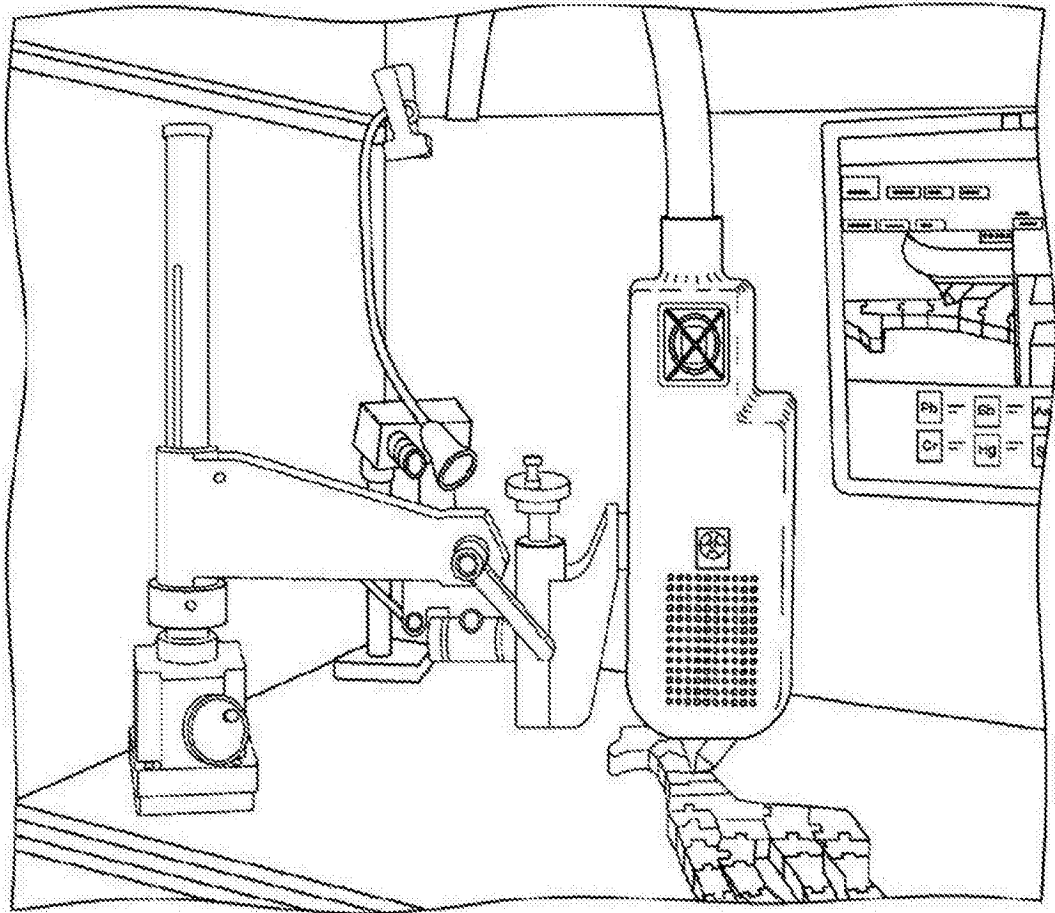


图10

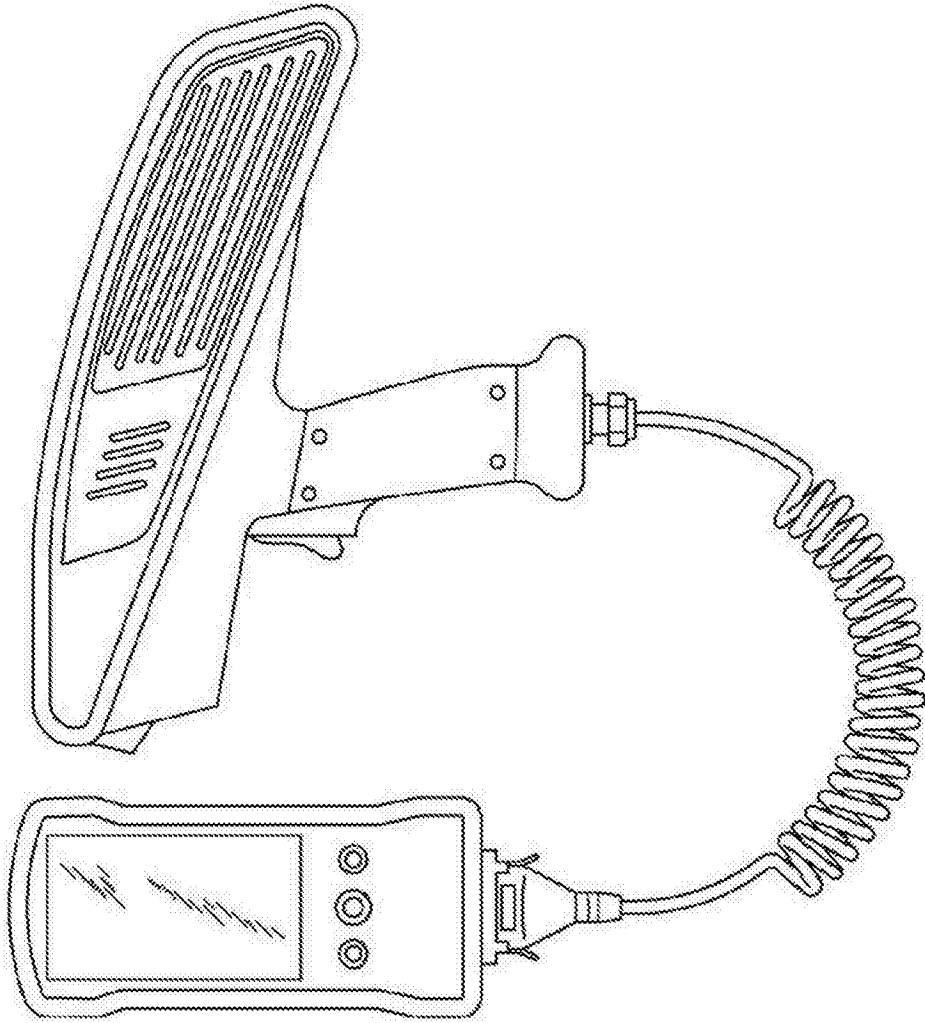
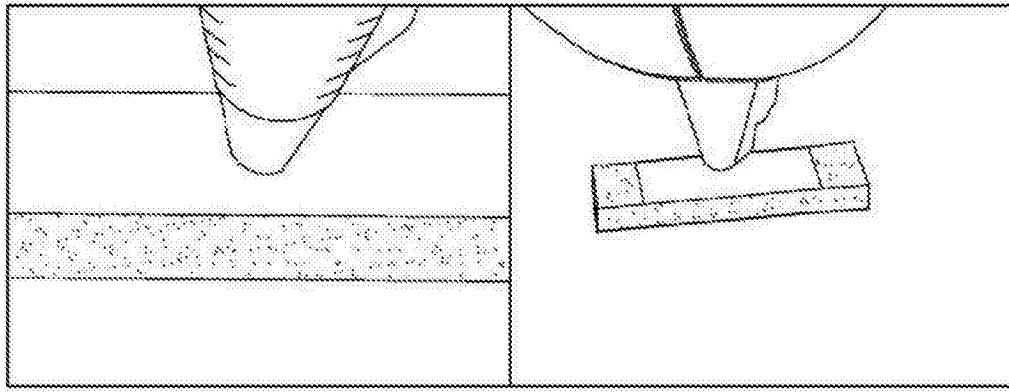


图11



广角视图

点视图

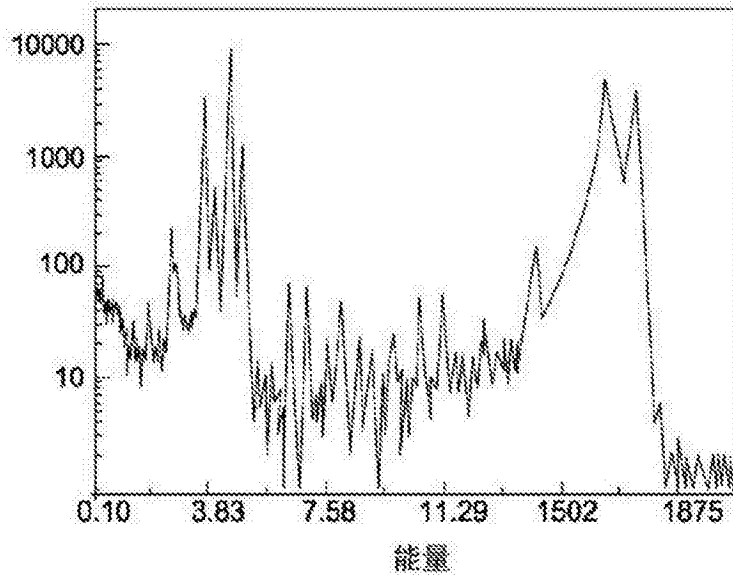
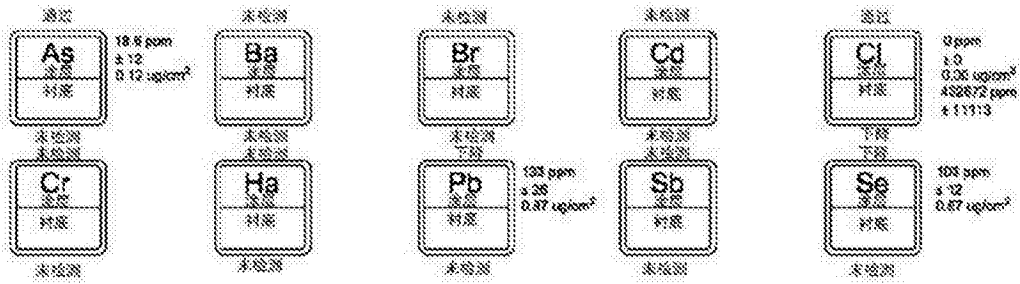


图12