

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 401**

51 Int. Cl.:
G01N 33/18 (2006.01)
G01N 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09290429 .1**
96 Fecha de presentación: **10.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2138833**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54 Título: **Método y dispositivo para medir la conductividad de un líquido puro o ultrapuro**

30 Prioridad:
23.06.2008 FR 0854130

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2012

73 Titular/es:
EMD MILLIPORE CORPORATION (100.0%)
290 CONCORD ROAD
BILLERICA, MA 01821, US

72 Inventor/es:
RAJAGOPALAN, PASCAL;
DIMITRAKOPOULES, ARISTOTELIS;
LE NINIVIN, CÉLINE y
VANHEGHE, ANTONY

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 390 401 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 dispositivo para medir la conductividad de un líquido puro o ultrapuro

La presente invención se refiere a un método para medir la conductividad de un líquido puro o ultrapuro, en particular agua.

5 Medir la conductividad de un líquido es importante en muchos campos industriales que necesitan el uso de agua ultrapura, en particular, las industrias química, farmacéutica, médica y electrónica.

La conductividad de una solución acuosa se mide midiendo la resistencia de esa solución a través de una celda medidora de la conductividad, que generalmente consiste en al menos dos componentes de material conductor que forman electrodos.

10 Una celda medidora de la conductividad es definida por su constante de celda, que relaciona proporcionalmente la resistencia medida con la conductividad de la solución. La constante de celda determina la exactitud de las medidas de la celda. Es necesario por lo tanto usar celdas con una constante baja para medir la conductividad de un líquido ultrapuro.

15 La medida de la conductividad es afectada por la geometría de la celda: el área total de los electrodos (s) y la distancia entre ellos (L). Estos dos parámetros definen la constante de celda, $k = L/s$.

La conductividad es una medida del flujo de electrones a través de una sustancia. Es directamente proporcional a la concentración de iones, la carga sobre los iones (valencia) y su movilidad. Su movilidad es función de la temperatura, y, por consiguiente, la conductividad medida también depende de la temperatura.

20 En agua teóricamente pura, los únicos dos tipos de iones presentes resultan de la disociación del agua en iones H^+ e iones OH^- .

A 25°C la conductividad teórica de una muestra de agua libre de contaminación iónica es 0,055 $\mu S/cm$, es decir, su resistividad (la resistividad es el recíproco de la conductividad) es 18,2 $M\Omega \cdot cm$. La resistividad de una muestra se determina a partir de la ecuación $\rho = R/k$, que relaciona proporcionalmente la resistencia R medida de la muestra y la constante de celda k. El agua se considera pura o ultrapura para valores de resistividad mayores que 1 $M\Omega \cdot cm$.

25 Una aplicación valiosa de la medida de la conductividad del agua es para cualquier sistema de purificación que incluya un sensor de conductividad o resistividad del agua.

30 Cuando se mide la conductividad, es necesario aplicar una diferencia de potencial a los terminales de los electrodos sumergidos en la solución. Una diferencia de potencial en la forma de pulsos eléctricos induce una corriente relacionada con el área de los electrodos. Cuanto mayor es el área de los electrodos, menor es la constante de celda y, por correspondientemente, más exacta es la corriente medida. Aplicar una diferencia de potencial también crea fenómenos de resistencia y capacitancia en todo el circuito eléctrico. En particular, aparece en la interfaz electrodo-solución una capacitancia que está relacionada directamente con la geometría de la celda. Una celda pequeña con una constante baja induce una alta capacitancia.

35 Una celda medidora de la conductividad sumergida en agua es modelada convencionalmente por un circuito eléctrico equivalente que representa los efectos de resistencia y capacitancia del sistema.

El método convencional ignora o compensa los efectos de capacitancia y resistencia específicos a los electrodos; por tanto, el modelo del agua entre los electrodos se hace puramente resistivo o, después de la simplificación del modelo, se le asigna una capacitancia en serie.

40 Por ejemplo, en la técnica anterior los efectos de capacitancia de la celda son compensados por una calibración regular y usando electrodos con un área que es suficientemente grande para reducir el fenómeno. Una manera de solucionar este problema es sumergir con regularidad la celda medidora de la conductividad en una solución de resistividad conocida y recalculando una constante de celda para tener en cuenta el estado de los electrodos.

Además, para poder usar el modelo simplificado, y para reducir el riesgo de polarización, es necesario usar señales eléctricas a una frecuencia que se elige de manera precisa en función de la calidad del agua muestreada.

45 Hay diversos métodos en la técnica anterior para determinar la resistividad de un líquido. Los métodos descritos en lo sucesivo están basados en agua modelada por un circuito eléctrico equivalente que consiste en un condensador en serie con una resistencia.

50 El método de muestreo principal descrito en la solicitud de patente internacional WO 88/01740 consiste en excitar periódicamente la celda medidora de la conductividad. La señal de salida de la celda es analizada durante dos periodos de tiempo diferentes, durante los cuales los efectos de capacitancia inherentes a la celda son diferentes. La señal obtenida durante el primer intervalo es corregida para los efectos de capacitancia en base a las diferencias de señal entre los dos intervalos de tiempo. El método de muestreo principal y los cables cortos eliminan de las

ecuaciones de la solución los efectos de capacitancia de los cables y los electrodos.

Un segundo método para determinar la resistividad de un líquido puro o ultrapuro, descrito en la solicitud de patente de EE.UU. 2007/0024287, mide la corriente alterna que pasa a través de la celda medidora de la conductividad. La resistividad del líquido se calcula entonces a partir de la diferencia de impedancia entre señales a frecuencias diferentes. Se aplica una corriente eléctrica alterna, a una frecuencia definida de manera precisa, a los terminales de la celda medidora de la conductividad. Se mide la corriente y se repite la operación con una señal a una frecuencia diferente. Siendo los valores medidos proporcionales a las impedancias de la celda, la diferencia entre las impedancias obtenidas a las diferentes frecuencias se puede usar para calcular los efectos de capacitancia y resistencia en serie de la muestra. Es posible después, para una frecuencia dada, determinar matemáticamente la resistividad del líquido ensayado, incluyendo los efectos de compensación de la capacitancia.

Los métodos anteriores tienen limitaciones. En primer lugar, limitan el tamaño de los electrodos y la constante de celda. En segundo lugar, para limitar la polarización, se debe usar una celda medidora de la conductividad a una frecuencia particular, en función de un intervalo limitado de valores de conductividad del líquido en cuestión. Finalmente, el envejecimiento de los electrodos de la celda (pasividad, corrosión, etc.) causa una modificación de la capacitancia en la interfaz electrodo-solución que no puede ser controlada.

La conductividad de una muestra pequeña se puede medir usando una celda medidora de la conductividad dotada de microelectrodos, como se describe en la solicitud de patente francesa N° 0655276, por ejemplo. Esto es debido al pequeño tamaño de los electrodos y porque se mantiene un alto nivel de rendimiento del sensor, es decir, una baja constante de celda. No obstante, se ha encontrado que usar microelectrodos, gracias a su pequeño tamaño, puede producir grandes efectos de capacitancia, que ya no pueden ser ignorados. Es entonces necesario revisar el modelo de la celda en el agua.

Como se indicó anteriormente, el modelo teórico de una celda medidora de la conductividad sumergida en agua es representado por un diagrama de circuito eléctrico equivalente que consiste en numerosas resistencias y condensadores, en serie o en paralelo, que caracterizan el comportamiento de los componentes del sistema. La aparición de fenómenos de capacitancia cuando se usan microelectrodos debe ser tomada en cuenta entonces en el modelo. Es inmediatamente evidente que añadir un condensador en serie con la única resistencia del modelo simplificado ya no es suficiente para representar el comportamiento eléctrico de la celda durante los ensayos.

La presente invención utiliza por lo tanto, como en la patente de EE.UU. 6.232.786, un nuevo modelo para una celda medidora de la conductividad sumergida en agua, que incluye en el diagrama de circuito eléctrico equivalente un condensador en serie con una combinación conectada en paralelo de una resistencia y un condensador. El beneficio para los microelectrodos de este nuevo modelo es considerable. No obstante, es importante señalar que este nuevo modelo no se aplica sólo cuando se usan microelectrodos, y que es igualmente aplicable a electrodos concéntricos y a medidas en soluciones de menor calidad.

Gracias a la presente invención, es posible en general tener en cuenta los efectos de las capacitancias en serie y en paralelo en el modelo eléctrico de agua altamente pura para medir la conductividad de manera precisa. La invención también detecta cuerpos extraños presentes en la muestra.

Para ser más precisos, la presente invención propone un método para medir la conductividad de un líquido puro o ultrapuro, en particular agua, usando electrodos, que consiste en determinar la conductividad modelando el líquido en la forma de un diagrama de circuito eléctrico equivalente que comprende una resistencia R , un condensador C_p en paralelo con la resistencia R , y un condensador en serie C_s , y se caracteriza porque incluye las etapas de aplicar series de señales de excitación de referencia a diferentes frecuencias, reconstruir el espectro de la señal de salida agregando medidas discretas tomadas a las frecuencias dadas, comparar la señal empírica reconstruida con un modelo teórico, minimizar la diferencia entre el modelo teórico y la señal empírica obtenida para extraer de ello el triplete R , C_p , C_s , y determinar además si el triplete R , C_p , C_s extraído corresponde a una situación de alteración de la medida y, si es así, la naturaleza de la alteración usando un cálculo de la probabilidad de pertenecer a una familia de situaciones registradas en una base de datos.

Según los rasgos preferidos, donde sea apropiado combinados:

- el espectro reconstruido de la señal de salida es sometido a interpolación temporal para aumentar la resolución de las señales a frecuencias intermedias y/o a extrapolación de las frecuencias para tener en cuenta frecuencias que son inaccesibles experimentalmente;

- la comparación se efectúa entre la función transformada de Fourier de la señal temporal empírica reconstruida y la transformada de Fourier del modelo teórico o entre la señal temporal empírica reconstruida y la transformada de Fourier inversa de una transformada de Fourier del modelo teórico;

- la etapa de minimización usa minimización multidimensional no lineal de norma diferencial, preferiblemente en la forma del método de Powell o el método Simplex con programación lineal;

- la alteración corresponde a la presencia de un cuerpo extraño, especialmente una partícula, un contaminante no

miscible o una burbuja de gas;

- las señales de excitación se aplican en la forma de pulsos, preferiblemente pulsos de onda cuadrada;
- el intervalo de frecuencias de las señales de excitación es de 50 Hz a 5 kHz o de 100 kHz a 20 MHz; y
- la conductividad se mide por medio de microelectrodos.

5 La invención también se refiere a un dispositivo para medir la conductividad de un líquido puro o ultrapuro, en particular agua, caracterizado porque incluye medios de control para ejecutar el método definido anteriormente.

Según los rasgos preferidos de este dispositivo, donde sea apropiado combinados:

- los medios de control incluyen un microcontrolador;
- el microcontrolador está conectado a una celda medidora de la conductividad excitada por un generador de pulsos o un generador de señales de referencia; y
- la o cada celda medidora de la conductividad está dotada de microelectrodos.

La invención se refiere finalmente a un sistema de purificación de agua que incluye el dispositivo medidor de la conductividad anterior.

15 Otras ventajas de la presente invención se harán evidentes con la lectura de la siguiente descripción, que se da con referencia a los dibujos, en los que:

- la figura 1 representa el modelo de circuito eléctrico equivalente de la presente invención para un líquido altamente puro;
- la figura 2 es un diagrama general de un método de la presente invención para determinar la conductividad y parámetros de agua muestreada;
- la figura 3 es un diagrama de circuito electrónico de una realización de un sistema de la presente invención para medir propiedades eléctricas del agua;
- la figura 4 representa el algoritmo de una realización de un microcontrolador de la presente invención;
- la figura 5 muestra en más detalle una fase de preprocesamiento de señales del algoritmo;
- la figura 6 muestra en más detalle una fase del algoritmo que determina parámetros de la muestra ensayada.

25 Se debe señalar que la siguiente descripción se da a modo de ejemplo no limitante.

Para medir la conductividad de un líquido puro o ultrapuro, tal como agua, es necesario modelarlo por medio de un diagrama de circuito eléctrico equivalente que encarna la interfaz celda-solución y las propiedades eléctricas del líquido.

30 Los efectos eléctricos de los cables de conexión entre los electrodos y los sistemas electrónicos circundantes también son tenidos en cuenta, y son modelados por un condensador.

Las resistencias del modelo, que son del orden de un ohmio, pueden ser ignoradas en comparación con la resistividad del líquido puro o ultrapuro.

35 El modelo puede entonces ser revisado y el líquido modelado de acuerdo con la presente invención mediante el circuito 10 equivalente mostrado en la figura 1. Este comprende un condensador 11 en serie con una combinación conectada en paralelo de un condensador 12 y una resistencia 13.

La conductividad de la muestra ensayada se determina mediante un método que se ajusta al diagrama 14 general (figura 2). Este método se basa en las características del líquido, especialmente en un espacio de Fourier o Laplace, y detecta situaciones anormales comparando las características del líquido ensayado con diversos modelos predeterminados.

40 Para ser más precisos, el diagrama 14 general muestra una parte 15 de una celda medidora de la conductividad y la temperatura, excitada por un pulso eléctrico desde un sistema 16 de excitación electrónico controlado por un algoritmo ejecutado por un microcontrolador 18.

45 La electrónica de medida de la temperatura es convencional (por ejemplo un puente Wheatstone) y no se describe en más detalle aquí. Nótese, sin embargo, que relaciona los parámetros medidos del líquido con la temperatura, y por lo tanto tiene en cuenta la influencia de la temperatura sobre esos parámetros.

ES 2 390 401 T3

La excitación aplicada a la celda 15 medidora de la conductividad induce una corriente eléctrica entre sus dos electrodos. La respuesta a la excitación, alterada por su paso a través de la solución, es dirigida hacia el microcontrolador 18 por un sistema 17 electrónico de medida.

5 Después, la señal recibida es procesada e interpretada por el algoritmo del microcontrolador 18, que produce en salida los parámetros 19 de resistencia y capacitancia de la solución ensayada. El algoritmo del microcontrolador 18 dispara una alarma 20 si la muestra en cuestión está contaminada, por ejemplo por partículas sólidas o burbujas de aire.

10 Como se representa mediante el circuito 21 en la figura 3, la parte de excitación electrónica y medida de una realización de la presente invención incluye un generador 22 de pulsos o un generador de señales de referencia (ondas cuadradas, sinusoides, dientes de sierra, etc.). Este generador puede ser una fuente de voltaje o corriente, pero aquí está diseñado para que tenga las dos características siguientes:

- el voltaje pico a pico entre los electrodos nunca excede de 1,23 V, para evitar la disociación y autoprotólisis del agua, y

- el voltaje medio de la señal es cero.

15 Aunque se puede usar un pulso definido por una fuente de corriente, la excitación mediante una fuente de voltaje es más práctica de usar y controlar en un circuito electrónico. Se puede usar cualquier tipo de pulso: onda cuadrada, senoide, diente de sierra, etc. Aquí, esta señal es de ancho de banda limitado y cumple las condiciones anteriores, por supuesto. En la práctica es preferible usar una señal de onda cuadrada, porque tales señales son más fáciles de manipular con un circuito electrónico.

20 El generador 22 de pulsos alimenta una celda medidora de la conductividad, de la que los dos electrodos 23 y 24 (aquí microelectrodos) se muestran en la figura 3. Los electrodos 23 y 24 son controlados por interruptores 31 y 32 del generador 22 para excitar ambos electrodos con la misma señal de referencia, eliminando de este modo el riesgo de disimetría.

25 La señal de la celda es amplificada y procesada por un amplificador 26 operacional, y las resistencias 27 y 28 fijan de manera precisa la ganancia de señal. Se aplica una señal de referencia V_{REF} a una entrada del amplificador 26 operacional. Las resistencias 27 y 28 son seleccionadas por un selector 33 de resistencias de ganancia. La señal de voltaje V_s del amplificador 26 operacional es convertida de una señal analógica a una señal digital por un convertidor 29 analógico a digital, y después la señal es dirigida hacia el microcontrolador 18.

30 Aquí (véase la figura 4) un algoritmo 30 del microcontrolador 18 para determinar parámetros del sistema (conductividad deducida de la resistencia, capacitancia en serie y capacitancia en paralelo) incluye en primer lugar una fase 31 de preprocesamiento para mejorar la calidad de la señal digital para facilitar su análisis.

35 Después, la señal es analizada durante una fase 32 de extracción vectorial para determinar los parámetros del sistema. Estos son dirigidos hacia una base de datos para asociarlos con una situación ensayada durante una fase 33 de aprendizaje. Los parámetros de la fase 32 de extracción son comparados después con las situaciones 34 registradas previamente, durante una fase 35 de detección.

Dependiendo de si los parámetros identificados provienen de una muestra contaminada o no contaminada, la alarma y fase 36 de post-procesamiento dispara una alerta 20 con respecto a la calidad de la muestra y/o comunica sus parámetros 19 (véase la figura 2) a una unidad de visualización que no se muestra en las figuras.

40 En la práctica, se aplica una serie de señales de excitación de referencia a los terminales de los electrodos. Cada señal corresponde a una frecuencia dada entre 50 Hz y 5 kHz. Haciendo referencia a la figura 5, durante la fase 31 de preprocesamiento, la señal digitalizada del convertidor 29 analógico a digital, que corresponde a una frecuencia dada, es filtrada, aquí mediante un filtro 37 de mediana, para eliminar puntos de medida aberrantes. Después es sometida a un filtro 38 de paso bajo para eliminar frecuencias altas. Agregando todas las series de señales digitales, el espectro de la señal de salida es reconstruido para las frecuencias dadas en la forma de una curva de voltaje como una función del periodo. Finalmente, la señal es sometida a interpolación y extrapolación 39 temporal para aumentar la resolución a frecuencias intermedias y para barrer un intervalo de frecuencias que no son accesibles experimentalmente. A partir de veinte medidas discretas, por ejemplo, se puede construir un espectro de 200 valores de voltaje en función de la frecuencia, barriendo un intervalo de 100 Hz a 5 kHz. Este método de procesamiento de la señal produce una mayor cantidad de datos a frecuencias altas y bajas, y evita la pérdida de tiempo de medida necesario para barrer el espectro de frecuencias entero con alta resolución. La señal medida es en esta etapa una
50 señal temporal preprocesada con buena resolución y una buena relación señal a ruido, lista para ser analizada.

Aquí (véase la figura 6), los parámetros del sistema (la conductividad deducida de la resistencia R , la capacitancia en serie C_s y la capacitancia en paralelo C_p) son determinadas usando un algoritmo 40 que aplica la fase 32 de extracción para extraer el triplete de la solución (R , C_s , C_p). La señal temporal preprocesada (especialmente
55 interpolada) de la fase 31 de preprocesamiento puede ser procesada mediante dos métodos.

5 El primer modo de procesar la señal temporal preprocesada (véase la parte de la izquierda de la figura 6) empieza con una transformación 41 para obtener su función de transferencia en un espacio de Fourier o Laplace. La función transformada de Fourier rápida (FFT, por sus siglas en inglés) obtenida de este modo es comparada con la FFT del modelo 42 del líquido, que corresponde a parámetros teóricos de la señal de salida. En el caso de excitación por una señal de onda cuadrada, el modelo de la señal de salida es dado por la siguiente ecuación, en la que T es la duración del pulso:

$$H(j\omega) = (1 - e^{-j\omega T}) \frac{1}{j\omega C_s} + \frac{R}{1 + j\omega R C_p}$$

10 La comparación de la función transformada de Fourier obtenida experimentalmente y la obtenida a partir del modelo teórico es efectuada durante una fase 43 de establecimiento de una norma diferencial entre el vector empírico y el vector del modelo. Las diferencias entre los resultados experimentales y los teóricos son determinadas durante esta fase. En esta etapa del algoritmo que determina el vector de la solución (R, Cs, Cp), las disparidades entre las dos funciones de transferencia son optimizadas durante una fase 44 de minimización multidimensional no lineal de la norma diferencial entre el modelo y la señal para la que se está efectuando un ajuste. Gracias a esta optimización, las diferencias tienden a cero con la modificación de los valores de los tres parámetros del modelo teórico. Se efectúa usando métodos de optimización matemáticos, por ejemplo del tipo que usa el cálculo de las derivadas primeras (métodos de gradiente), preferiblemente el método de Powell o el método Simplex con programación lineal. Después de la optimización, los parámetros del sistema pueden ser determinados en su totalidad (se ha determinado la curva modelada que concuerda mejor con la curva empírica correspondiente a los datos reales adquiridos), y el algoritmo proporciona por lo tanto acceso a un vector de solución (R, Cs, Cp).

20 La conductividad de la muestra se deriva de este vector usando la ecuación $C = R/k$ definida anteriormente.

25 El segundo modo de procesar la señal temporal preprocesada (véase la parte de la derecha de la figura 6) es que la FFT del modelo del líquido 42 sea invertida durante una fase 45. El modelo del líquido es entonces una señal temporal homogénea con la señal temporal preprocesada. Las dos señales son comparadas de la misma manera que en el primer método de determinación del vector (R, Cs, Cp), en base a una fase 43 de establecimiento de una norma diferencial y una fase 44 de optimización.

30 Los parámetros son por lo tanto conocidos. La presente invención, no obstante, almacena los vectores de tres parámetros asociados con la temperatura medida en una base de datos durante una fase 33 de aprendizaje (véase la figura 4). El algoritmo básico está, por lo tanto, dotado preferiblemente de una librería de situaciones registradas previamente, y puede, durante todo su uso, enriquecer esa base de datos con los resultados obtenidos de los ensayos.

35 Almacenar un gran número de situaciones permite la adquisición de vectores (R, Cp, Cs) bajo condiciones normales y bajo condiciones donde hay una alteración significativa para uno o más de los parámetros R, Cp y Cs, por ejemplo la presencia de una burbuja de aire o una bolita de resina que provienen del sistema de purificación de líquidos, seguido del establecimiento de funciones polinómicas que relacionan R con Cp y Cs en base a los parámetros obtenidos de este modo y usados en la fase 35 de detección descrita en lo sucesivo en la presente memoria.

40 Así, cuando los parámetros de la muestra han sido determinados, después de la fase 32 de extracción, son comparados con las situaciones almacenadas en la base de datos durante la fase 35 de detección. Usando métodos matemáticos estándar (cálculo de la desviación estándar, dispersión Gaussiana del error), se calcula entonces la probabilidad del vector (R, Cp, Cs) que ha sido determinado que pertenece a una familia de situaciones que corresponden a un estado normal o a un estado alterado, y, si es así, a cuál.

45 El comportamiento de las capacitancias y la resistencia está estrechamente ligado al tipo de contaminación. Un ejemplo es la detección de una burbuja de aire. El pequeño tamaño de los microelectrodos supone que es posible detectar la presencia de burbujas de aire que falsean la medida de la resistencia y por lo tanto el valor de la conductividad de la solución. Por tanto, en presencia de una burbuja la resistividad del líquido es afectada por la resistividad del aire. Nótese también que los valores de las capacitancias divergen. Nótese además que en esta situación particular el valor de la capacitancia en serie tiende a caer en relación con una solución exenta de contaminación, mientras que el de la capacitancia en paralelo tiende a aumentar. En presencia de una bolita de resina, los valores de las capacitancias varían muy significativamente, y más que en la presencia de una burbuja de aire, mientras que el valor de la resistencia sigue siendo sustancialmente el mismo. Las variaciones específicas de estos parámetros son suficientemente grandes para ser dignas de mención, y el riesgo de confusión con una muestra exenta de contaminación es eliminado por la comparación que sigue a la fase 35 de detección.

50 Una vez que se ha determinado que los parámetros del sistema pertenecen a un estado dado y se han determinado sus valores, la fase 36 de alerta y post-procesamiento proporciona acceso a los valores de estos parámetros y/o al valor de la conductividad, por ejemplo en una unidad visualizadora, y determina si la muestra está contaminada o no, y, si es así, el tipo de contaminación y cómo remediar el problema. Por ejemplo, el algoritmo puede disparar comandos de purga para reiniciar los ensayos bajo mejores condiciones.

Una aplicación valiosa de este ejemplo no limitante de la presente invención es para medir la conductividad de una solución de agua pura o ultrapura, especialmente en sistemas de purificación de agua.

Son factibles numerosas otras variantes en función de las circunstancias, y la presente invención no se limita al ejemplo descrito y mostrado.

5 Nótese en particular que el microcontrolador puede ser reemplazado por un procesador genérico o un procesador de señales digitales (DSP, por sus siglas en inglés) dedicado. De manera más general, será adecuado cualquier componente electrónico que comprenda al menos una unidad aritmética y lógica.

10 En aplicaciones distintas a las aplicaciones típicas de detección de burbujas de aire o bolitas de resina, el intervalo de frecuencias de las señales de excitación puede ser diferente, en particular de 100 kHz a 20 MHz en aplicaciones que estén más orientadas hacia las ciencias de la vida (citometría, identificación de bacterias, etc.).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para medir la conductividad de un líquido puro o ultrapuro, en particular agua, usando electrodos (23, 24), que consiste en determinar la conductividad modelando el líquido en la forma de un diagrama (10) de circuito eléctrico equivalente que comprende una resistencia R (13), un condensador Cp (12) en paralelo con la resistencia R (13), y un condensador Cs (11) en serie, y que se caracteriza porque incluye las etapas de:
- aplicar series de señales de excitación de referencia a diferentes frecuencias,
 - reconstruir el espectro de la señal de salida agregando medidas discretas tomadas a las frecuencias dadas,
 - comparar la señal empírica reconstruida con un modelo teórico,
- 10 - minimizar la diferencia entre el modelo teórico y la señal empírica obtenida para extraer de ello el triplete R (13), Cp (12), Cs (11), y
- determinar además si el triplete R (13), Cp (12), Cs (11) extraído corresponde a una situación de alteración de la medida y, si es así, la naturaleza de la alteración usando un cálculo de la probabilidad de pertenecer a una familia de situaciones registradas en una base de datos.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el espectro reconstruido de la señal de salida es sometido a interpolación temporal para aumentar la resolución de las señales a frecuencias intermedias y/o a extrapolación de las frecuencias para tener en cuenta frecuencias que son inaccesibles experimentalmente.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la comparación se efectúa entre la función transformada de Fourier de la señal temporal empírica reconstruida y la transformada de Fourier del modelo teórico o entre la señal temporal empírica reconstruida y la transformada de Fourier inversa de una transformada de Fourier del modelo teórico.
- 20 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la etapa de minimización usa minimización multidimensional no lineal de norma diferencial, preferiblemente en la forma del método de Powell o el método Simplex con programación lineal.
- 25 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la alteración corresponde a la presencia de un cuerpo extraño, especialmente una partícula, un contaminante no miscible o una burbuja de gas.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las señales de excitación se aplican en la forma de pulsos, preferiblemente pulsos de onda cuadrada.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el intervalo de frecuencias de las señales de excitación es de 50 Hz a 5 kHz o de 100 kHz a 20 MHz.
- 30 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la conductividad se mide por medio de microelectrodos.
9. Dispositivo para medir la conductividad de un líquido puro o ultrapuro, en particular agua, por medio de electrodos (23, 24), caracterizado porque incluye medios (18) de control para ejecutar el método acorde con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 35 10. Dispositivo según la reivindicación 9, caracterizado porque los medios de control incluyen un microcontrolador (18).
11. Dispositivo según la reivindicación 10, caracterizado porque el microcontrolador (18) está conectado a una celda medidora de la conductividad excitada por un generador (22) de pulsos o un generador de señales de referencia.
- 40 12. Dispositivo según la reivindicación 11, caracterizado porque la o cada celda medidora de la conductividad está dotada de microelectrodos (23, 24).
13. Sistema de purificación de agua que incluye un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 para medir la conductividad del agua.

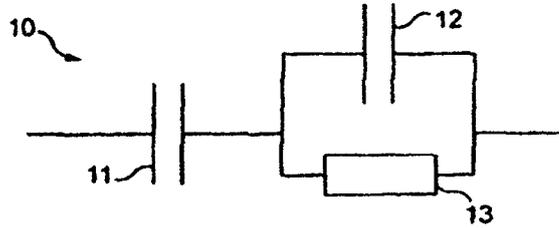


Fig. 1

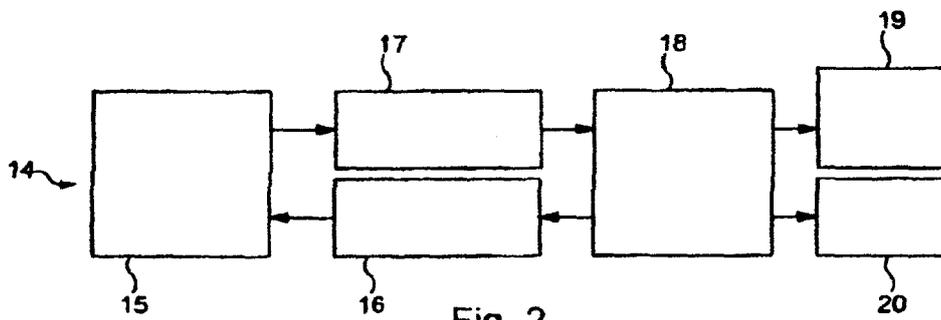


Fig. 2

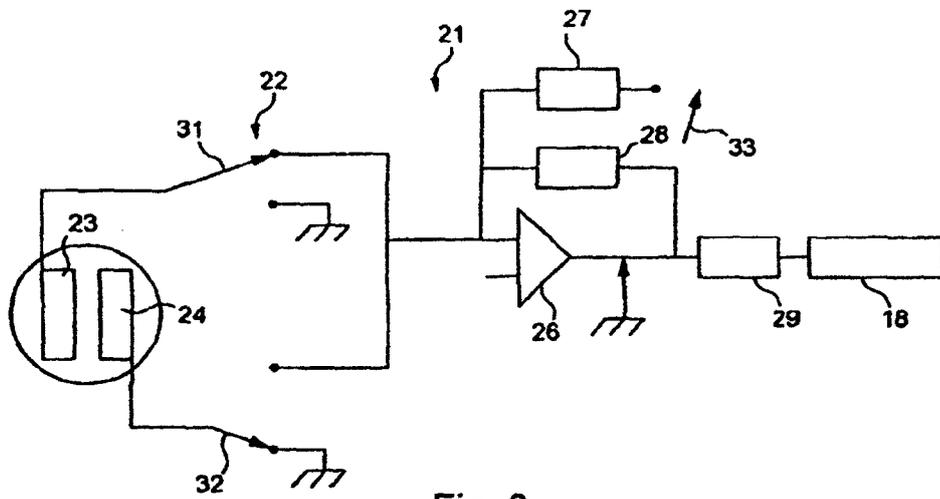


Fig. 3

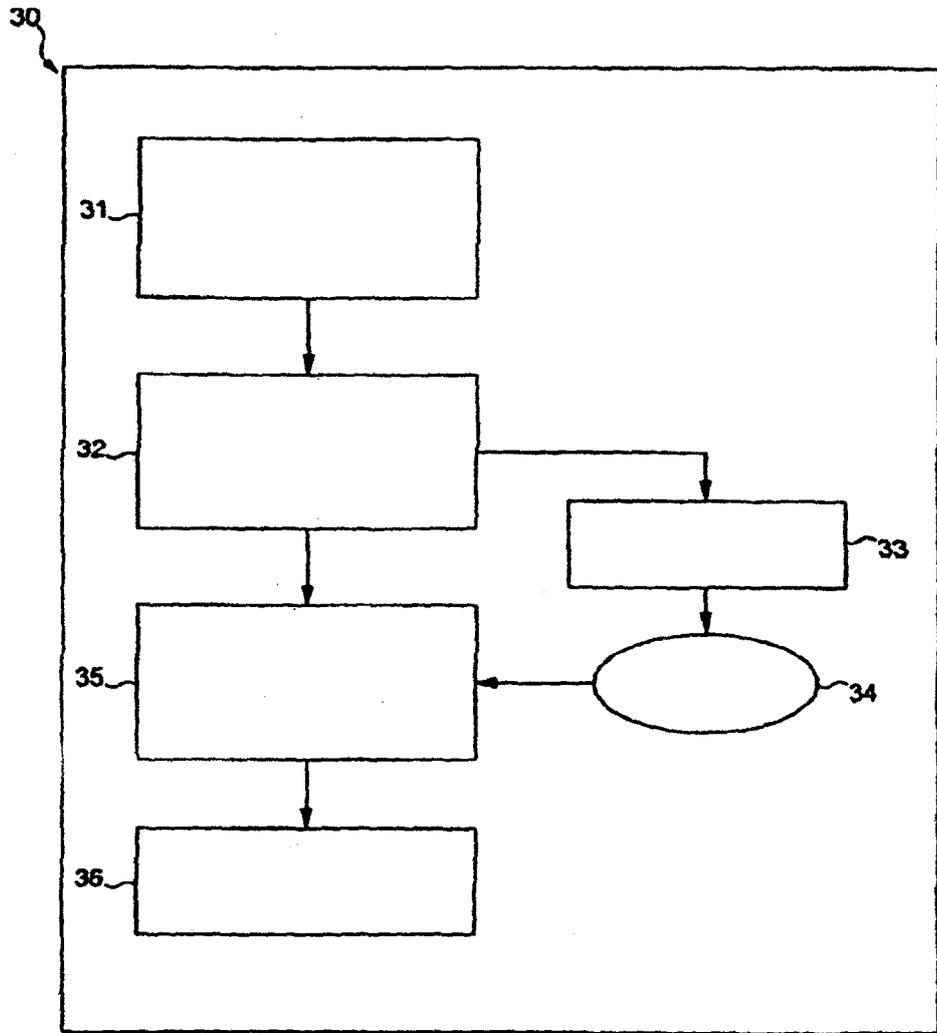


Fig. 4

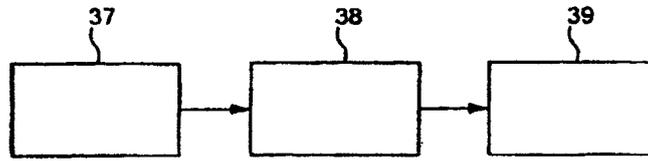


Fig. 5

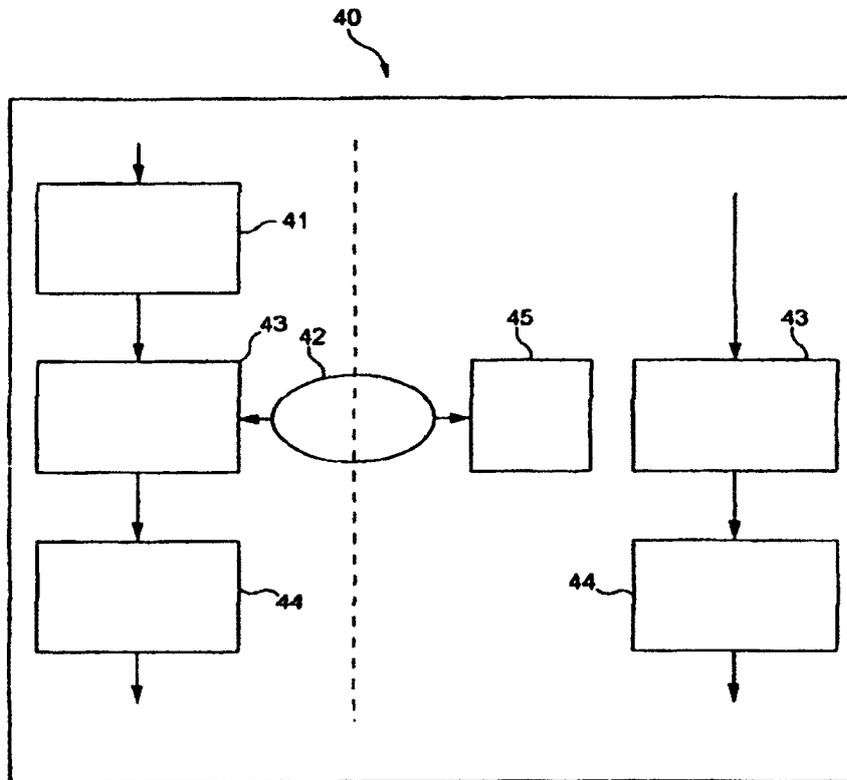


Fig. 6