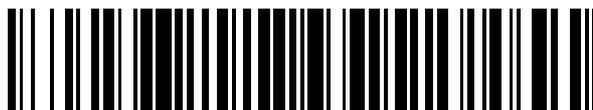


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 950**

51 Int. Cl.:

G01N 27/06 (2006.01)

G01N 31/00 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2010 E 10290538 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2309258**

54 Título: **Método de calibración para un dispositivo para medir el contenido de carbono orgánico total**

30 Prioridad:

09.10.2009 FR 0957091

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

17.03.2014

73 Titular/es:

**EMD MILLIPORE CORPORATION (100.0%)
290 Concord Road
Billerica, MA 01821 , US**

72 Inventor/es:

**RAJAGOPALAN, PASCAL;
LE NINIVIN-GLIPA, CÉLINE y
VANHEGHE, ANTONY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 448 950 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 de calibración para un dispositivo para medir el contenido de carbono orgánico total

La presente solicitud de patente se refiere a la calibración de al menos un dispositivo para medir el contenido de carbono orgánico total (TOC) de una disolución acuosa, particularmente agua ultrapura.

5 En general, la medida del contenido de carbono orgánico total (TOC) en disoluciones acuosas a bajas concentraciones de detección (es decir, unas pocas decenas o incluso unos pocos cientos de ppb) se lleva a cabo mediante un dispositivo de medida específico. En este dispositivo, una primera etapa del procedimiento es en general la oxidación de la disolución acuosa de la cual se desea medir el contenido de TOC, usualmente en presencia de una fuente de radiación UV (por ejemplo a 185 nm), lo cual conduce a una conversión de los
10 compuestos orgánicos en CO₂. Esta primera etapa también puede llevarse a cabo por fotocatalisis o por otro método de generación de ozono. Es seguida por una segunda etapa de detección de las moléculas de CO₂, usualmente midiendo la resistividad (o conductividad) en general acoplada con una medida de la temperatura. La oxidación completa de la primera etapa se detecta mediante una modificación en la medida de la conductividad tomada entre los electrodos, acoplada con la implantación de una serie compleja de algoritmos. Un procesador (o Unidad Central de Procesado (CPU)) controla la serie de detectores y realiza los cálculos apropiados. Esto hace posible obtener una
15 medida del contenido de TOC en función del valor de la resistividad medido al final de la oxidación.

Estos dispositivos de medida tienen que calibrarse (es decir, normalizarse) regularmente, típicamente con una frecuencia de una vez por año. En el estado de la técnica, el calibrado de la resistividad se lleva usualmente a cabo mediante dos medidas, una en presencia de agua ultrapura, que establece una resistividad de 18,2 MΩ.cm para un
20 valor equivalente de TOC de cero, y la otra en presencia de agua saturada con CO₂, que establece una resistividad de 1 MΩ.cm para un valor equivalente de TOC de 200 ppb. Esto hace posible representar una curva de calibrado lineal. Una comparación con respecto a un analizador de TOC de referencia, usualmente en presencia de una disolución de metanol de 200 ppb, permite comprobar este método de calibrado.

Los problemas planteados por este método de calibrado son, por una parte, la supuesta linealidad de la curva de calibrado, y por otra parte, la limitación a un intervalo de 0 a 200 ppb del contenido de TOC, el cual se extrapola hasta 500 ppb sin un alto grado de fiabilidad. Sin embargo, las normas, en particular en la industria farmacéutica, imponen una medida del contenido de TOC que sea tan fiable como sea posible hasta un valor de 500 ppb. La extrapolación según el estado de la técnica, para valores de TOC de 200 a 500 ppb, no es suficientemente fiable para ser aceptable.

25 Por otra parte, en la práctica, surge un problema del hecho de que las disoluciones de calibrado disponibles en el mercado no incluyen una disolución de agua que tenga una resistividad menor que 18,2 MΩ.cm. Similarmente, una disolución de un compuesto orgánico fácilmente oxidable, tal como un alcohol, que tenga una baja concentración de dicho compuesto, es fácilmente contaminada por el CO₂ del aire, reduciendo notablemente la fiabilidad de un pequeño contenido de TOC en esta disolución.

35 Finalmente, la necesidad de manejar CO₂ gaseoso y gestionar su disolución en agua pura impide que este método de calibrado sea adaptado para su uso in situ. De hecho, el uso de este método es engañoso, y el equipo es relativamente voluminoso. Como resultado, este método puede ser complejo de implantar y no flexible en su uso.

El calibrado de un sistema de conductividad para la determinación de la calidad del agua, donde un sensor es calibrado frente a un sensor ya calibrado en la misma disolución, es conocido por el trabajo de A.C. Bevilacqua: "Calibration and performance of a conductivity system to meet USP23", Interphex West 1996, San Diego.

40 La presente solicitud de patente tiene por objetivo remediar los inconvenientes de la técnica anterior, y en particular implantar un método de calibrado que no tenga los inconvenientes de la técnica anterior.

Con este fin, la invención se refiere a un método para la calibración de al menos un dispositivo para medir el contenido de carbono orgánico total (TOC) de una disolución acuosa, en particular agua ultrapura, midiendo después
45 de la oxidación del carbono que contiene a CO₂ la resistividad de dicha disolución a una temperatura dada, comprendiendo dicho método al menos la siguiente serie de etapas, en presencia de un analizador de TOC de referencia:

(a) Producir un punto de calibrado midiendo la resistividad del agua ultrapura usando el dispositivo de medida y el analizador de TOC, teniendo la resistividad un valor establecido igual a 18,2 MΩ.cm para un valor equivalente de TOC de cero,

50

- (b) Producir una pluralidad de puntos de calibrado, correspondiendo cada punto de calibrado a una medida de la resistividad de una disolución de un compuesto fotooxidable en agua ultrapura, que tiene un contenido dado de compuesto fotooxidable, en general de 0 a 500 ppb, habiendo sido oxidada dicha disolución de compuesto fotooxidable, realizándose medidas de resistividad mediante el dispositivo de medida y mediante el analizador de TOC, haciendo estos puntos de calibrado posible establecer una correlación entre los valores de resistividad medidos por el dispositivo de medida de TOC y los medidos por el analizador de TOC; y
- 5
- (c) Corregir con el fin de calibrar el dispositivo de medida de TOC mediante al menos un algoritmo, sobre la base de las medidas llevadas a cabo en la etapa previa.
- Ventajosamente, este método puede usarse in situ.
- 10 La disolución fotooxidable tiene, en general, que ser completamente oxidada.
- Por otra parte, el uso de una curva de calibrado construida sobre la base de una pluralidad de puntos, hace posible mejorar apreciablemente la calidad del método de calibrado, en particular en el intervalo de 0 a 200 ppb, pero también en el intervalo de 200 a 500 ppb.
- 15 Ventajosamente, según la invención, es posible llevar a cabo un calibrado para un contenido de TOC de 0 a 1000 ppb, preferiblemente de 0 a 500 ppb, más preferiblemente 2 a 500 ppb, incluso más preferiblemente 3 a 500 ppb. Por ejemplo, es posible llevar a cabo un calibrado para un valor de 0 a 200 ppb. Esto hace ventajosamente posible aumentar la fiabilidad de las medidas de contenido de TOC mediante el dispositivo de medida calibrado según el método de la invención, bastante particularmente en el intervalo de 200 a 500 ppb, pero también de 2 a 500 ppb, o incluso de 3 a 500 ppb.
- 20 Según la invención, por agua ultrapura se quiere decir un agua que esencialmente sólo contiene moléculas de H₂O y H⁺ y OH⁻ en equilibrio (por autoprotólisis del agua), en una concentración de 10⁻⁷ mol/L a 25°C. En general, tal agua se usa en la industria electrónica y en la industria farmacéutica.
- Preferiblemente, el método según la invención comprende una etapa (d) tras la etapa (c), siendo dicha etapa (d) una etapa de comprobación del contenido de TOC medido mediante el dispositivo de medida en presencia de una disolución acuosa de un compuesto orgánico que tenga un contenido dado de TOC, en general comprendido en el intervalo de 0 a 500 ppb.
- 25 El compuesto de la etapa (b) es fotooxidable en las condiciones de implantación de la etapa (b), como sabe un experto en la técnica. También puede describirse como "fácilmente fotooxidable". En una realización de la invención, el compuesto de la etapa (b) se selecciona a partir de alcoholes y sacarosa, preferiblemente dicho compuesto es metanol o etanol, e incluso más preferiblemente dicho compuesto es metanol.
- 30 Según el método de la invención, puede llevarse a cabo el calibrado simultáneo de al menos dos dispositivos diferentes de medida de TOC. En este caso, un segundo dispositivo se coloca en general en paralelo con el primer dispositivo, en un bajpás de un bucle de circulación de fluidos que pasa a través del primer dispositivo. Un procedimiento similar se usa para cualquier otro dispositivo adicional.
- 35 Según una variante de la invención, la etapa (c) comprende el uso de al menos un algoritmo que lleve a cabo una comparación entre los valores de resistividad del analizador de TOC y los medidos por el dispositivo de medida de TOC, para cada valor de TOC dado, seguida por el uso de al menos un algoritmo que restaure los valores de resistividad del dispositivo de medida de TOC en función de los valores de resistividad de referencia proporcionados por el analizador de TOC.
- 40 La oxidación se produce preferiblemente usando al menos una fuente de radiación UV, operando la fuente de radiación UV dentro de un intervalo de 120 a 400 nm, por ejemplo a 185 nm. Pero la oxidación también puede llevarse a cabo por otra técnica de oxidación: ozono, combustión, etc.
- Preferiblemente según la invención, durante la etapa (b), se producen varios puntos de calibrado, dentro de un intervalo de 5 a 35, preferiblemente de 15 a 25, incluso más preferiblemente de 18 a 22.
- 45 Según la invención, puede circularse cualquier disolución, cuya resistividad se mide dentro del dispositivo de medida y dentro del analizador de TOC, en el mismo circuito cerrado de circulación de fluido. En general, este circuito cerrado pasa alternativa o sucesivamente, preferiblemente sucesivamente, a través de ambos dispositivos. Preferiblemente según la invención, dicho circuito cerrado está equipado con al menos un medio de desionización o incluso de descontaminación, tal como una resina de intercambio de iones y/o carbón activado.

La invención también se refiere a un dispositivo de calibración para implantar un método como se describió previamente. Este dispositivo es en general tal que comprende al menos un circuito cerrado de circulación de fluidos, al menos un analizador de TOC de referencia, y al menos un procesador que al menos comprende un algoritmo que lleva a cabo una comparación entre los valores de resistividad del analizador de TOC y los medidos por el dispositivo de medida de TOC para cada valor de TOC dado, y al menos un algoritmo que restaura los valores de resistividad del dispositivo de medida de TOC en función de los valores de resistividad de referencia proporcionados por el analizador de TOC.

Tal dispositivo comprende en general al menos un cartucho de resina de intercambio de iones, que por ejemplo tiene perlas de polímero y/o carbón activado, el cual permite que se circule una disolución acuosa desionizada y/o descontaminada.

Operación del algoritmo de calibrado

El procesador del dispositivo según la invención comprende en general tres módulos; A, B y C.

El módulo A, el cual recibe los datos medidos de TOC del analizador de referencia y del dispositivo de medida a ser calibrado, lleva a cabo la conversión del contenido de TOC en resistividad. Estos datos pueden ser valores brutos de resistividad, o valores de TOC. Los datos de TOC son convertidos en primer lugar en resistividad equivalente. Los valores de TOC de referencia y los valores de resistividad pueden ser proporcionados por diferentes dispositivos de referencia. Debe advertirse que el presente método opera cualquiera que sea la tecnología que se use para medir la unidad de TOC de referencia (método de oxidación de materia orgánica por UV o por una ruta química y método de detección por resistividad o por una ruta óptica, etc.). Así, en la práctica, la medida de la resistividad de referencia puede llevarse a cabo mediante un resistivímetro (marca comercial Thornton Mettler Toledo, etc.) el cual, en general, proporciona una medida más exacta que una célula de resistividad incorporada en un analizador de TOC (marca comercial Hach Ultra o GE Sievers).

El módulo A está basado en el equilibrio químico en el agua de diferentes especies químicas (CO_2 , H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , etc.). Estos equilibrios son bien conocidos por un experto. Hay dos hipótesis:

- Inicialmente el agua contiene sólo moléculas orgánicas y agua ultrapura, y está compuesta de los elementos químicos C, H y O;
- La muestra es totalmente oxidada durante el análisis por la unidad bajo ensayo.

Según estas hipótesis, la conductividad de la muestra totalmente oxidada está unida a la concentración de iones carbonato, a partir de la cual se deduce la concentración de moléculas orgánicas.

El módulo B recibe los datos de resistividad calculados mediante el módulo A, así como los datos de resistividad del analizador de referencia y del dispositivo de medida a ser calibrado. El módulo B lleva a cabo la selección, o la filtración, de los puntos de resistividad, es decir, filtra los datos de resistividad proporcionados por ambos aparatos. La filtración se lleva a cabo en función del intervalo de resistividad medido. Los puntos que tienen mucho ruido (aberrantes, etc.) también son filtrados. Este módulo hace posible calcular un error unido al modelado uniforme en el intervalo de operación completo, por ejemplo mediante el método de mínimos cuadrados, a la vez que se evita cualquier divergencia del modelado polinómico en el módulo C posterior.

El módulo C se refiere al modelado polinómico, por ejemplo mediante el método de mínimos cuadrados. En general, el polinomio es al menos de orden 2, típicamente de orden 4. Por lo tanto, establece la correlación entre los valores medidos mediante el dispositivo de medida a ser calibrado y los medidos por el analizador de TOC. Subsecuentemente, el módulo C proporciona coeficientes de calibrado a partir de una tabla de resistividades de calibrado proporcionada por el módulo B.

La invención se entenderá mejor leyendo las siguientes figuras, en las cuales:

La Figura 1 representa esquemáticamente un dispositivo de calibración según la invención;

La Figura 2 representa esquemáticamente medidas del contenido de TOC (ppb) en función del tiempo t (en segundos), mediante el dispositivo de la Figura 1 para implantar el método de calibrado según la invención,

La Figura 3 representa esquemáticamente una curva de calibrado obtenida implantando el método de calibrado según la invención,

La Figura 4 representa esquemáticamente medidas del contenido de TOC (ppb) en función del tiempo t (en horas:minutos), mediante el dispositivo de la Figura 1 para comprobar esta primera implantación del método de calibrado según la invención, y

5 La Figura 5 representa esquemáticamente medidas del contenido de TOC (ppb) en función del tiempo t (en segundos), una curva de calibrado obtenida mediante una segunda implantación del método de calibrado según la invención.

La Figura 1 representa esquemáticamente un dispositivo de calibración según la invención.

Este dispositivo 10 comprende un dispositivo 1 a ser calibrado, para medir el contenido total de carbono orgánico (TOC), así como un analizador de TOC de referencia 2.

10 Una tubería 11 pasa a través del dispositivo 1. Una tubería 19 pasa a través del analizador 2. Las tuberías 11 y 19 son alimentadas por una tubería 9, en sí misma alimentada por una tubería 8. Las tuberías 11 y 19 se abren hacia una tubería 12, la cual en sí misma se abre hacia la tubería 8. Una tubería baipás 23, la cual está localizada entre la unión de las tuberías 8 y 9 y la unión de las tuberías 12 y 8, alimenta una pieza 7 la cual es una válvula antirretorno.

15 La válvula antirretorno 7 permite que una disolución acuosa circule a través de la tubería 19, incluso durante la restricción del flujo de la disolución en las tuberías 11 y 19. Esta válvula antirretorno 7 está en general calibrada, por ejemplo entre 0,5 y 1 bar (o entre 7 y 15 psi, es decir, en unidades del SI entre $5 \cdot 10^4$ Pa y $1 \cdot 10^5$ Pa).

20 La tubería 8 forma un circuito cerrado con un reservorio 6. El reservorio 6 es en sí mismo alimentado por un dispositivo de alimentación 15 el cual es una jeringa o un matraz. Ventajosamente, esto hace posible inyectar una disolución concentrada la cual es diluida en la tubería 8. Esta disolución concentrada es menos probable que sea contaminada por el CO_2 del aire exterior que una disolución extremadamente diluida.

Partiendo del reservorio 6, la tubería 8 pasa a través de una bomba 5, la cual permite que cualquier fluido presente en la tubería 8 sea movido, una lámpara 3 y un cartucho 4 capaz de ser llenado con perlas de una resina de intercambio de iones. La lámpara 3 es una lámpara UV que proporciona radiación UV capaz de oxidar completamente el carbono presente en una disolución acuosa que circula por el circuito con CO_2 disuelto.

25 La lámpara 3 en general opera dentro de un intervalo of 185 a 254 nm, por ejemplo a 185 nm.

El cartucho 4 es en general capaz de ser llenado con un lecho mixto de dos tipos de perlas aniónicas y catiónicas, perlas que son polímeros, lecho que por otra parte comprende carbón activado destinado a capturar compuestos orgánicos, por ejemplo 10% en volumen de carbón activado.

30 Una línea de puntos 14 representa la posibilidad de la transmisión de datos por cable o inalámbrica entre el dispositivo de medida 1 y el analizador 2. Una línea de puntos 18 representa la posibilidad de la transmisión de datos por cable o inalámbrica entre el analizador 2 y un procesador presente dentro de un dispositivo 13 del tipo de ordenador portátil.

35 Durante el funcionamiento, una disolución acuosa alimentada por la tubería 15 alimenta el circuito cerrado de circulación de fluidos por las tuberías 8, 9, 11, 19, 23 y 12. Esta alimentación se lleva a cabo vía el reservorio 6 el cual regula la circulación en el circuito cerrado, en particular cuando comprende una disolución acuosa la cual tiene que estar sustancialmente exenta de gas, aparte del gas CO_2 que puede formarse por oxidación usando la lámpara 3. Dicha disolución es en general o una disolución de lavado o una disolución acuosa con un contenido de TOC predeterminado.

40 Así, esta disolución circula dentro de cada uno de los dispositivos 1 y 2. En cada uno de los dos dispositivos 1 y 2 puede llevarse a cabo una medida de temperatura y resistividad. Esta medida se repite muchas veces, por ejemplo veinte veces, en disoluciones que tienen contenidos de TOC diferentes desde 0 a 500 ppb o incluso 1000 ppb.

El procesador del dispositivo 13 recibe los datos de los dos dispositivos 1 y 2, y retransmite los datos de estos dispositivos para modificar el calibrado del dispositivo de medida 1. Al final de la calibración, el procesador presente en el dispositivo 13 puede proporcionar un certificado de calibración.

45 Ventajosamente según la invención, el dispositivo 10 es portátil y puede posicionarse in situ.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 El siguiente ejemplo se llevó a cabo usando el dispositivo 10 que se muestra en la Figura 1, para lo cual la lámpara UV operó a 185 nm y 254 nm con una potencia de 17 W. El cartucho 4 contenía aproximadamente 1 L de resina de marca comercial Millipore Quantum IX. El caudal del agua estuvo comprendido entre 20 y 100 L/h. El dispositivo de referencia fue un analizador TOC de la marca comercial Sievers 900RL (Grupo GE). El compuesto fotooxidable inyectado fue metanol de alta pureza (tipo HPLC) a diferentes concentraciones.

La Figura 2 representa esquemáticamente medidas del contenido de TOC (en ppb) en función del tiempo t (en segundos, s).

10 Los puntos 21, que forman una curva 21, representan la serie de puntos de calibrado medidos mediante el dispositivo de medida 1, según las etapas (a) y (b) de la primera implantación del método de la invención. Una medida del contenido de TOC corresponde a un punto. Similarmente, los puntos 22, que forman una curva 22, representan la serie de puntos de calibrado medidos por el analizador de TOC de referencia.

Cuando el contenido de TOC se mide mediante el dispositivo 1 igual a 100 ppb, 400 ppb ó 600 ppb, respectivamente, la diferencia en el eje x entre la curva 21 así obtenida y la curva 22 es Δ_{100} , Δ_{400} ó Δ_{600} , respectivamente.

15 El valor de Δ_{100} es mucho más pequeño que el valor de Δ_{400} el cual es en sí mismo mucho más pequeño que el valor de Δ_{600} . Así, puede verse en la Figura 2 que la diferencia de la medida a un t dado entre las curvas 21 y 22 es más grande cuando el contenido de TOC (ppb) aumenta.

20 Las diferencias entre las curvas 21 y 22, en particular con medidas de alto contenido de TOC, especialmente por encima de 200 ppb e incluso más por encima de 500 ppb, no son aceptables como medidas fiables del contenido de TOC.

La Figura 3 representa esquemáticamente una curva de calibrado 17 obtenida mediante la primera implantación del método de calibrado según la invención, basada en los puntos 16 tomados de las curvas 21 y 22 en la Figura 2. Esta curva da la medida de la resistividad de referencia ρ_{REF} del analizador de TOC de referencia 2, con respecto a la resistividad ρ_{DISP} del dispositivo de medida a ser calibrado 1.

25 Con respecto a la línea recta 20, puede verse la no linealidad de esta curva de calibrado, la cual corresponde a valores reales.

El calibrado según el método de la invención es por lo tanto particularmente ventajoso porque tiene debidamente en cuenta esta ausencia de linealidad, porque tiene debidamente en cuenta esta ausencia de linealidad.

30 La Figura 4 representa esquemáticamente el contenido de TOC (en ppb) en función del tiempo t (en horas:minutos, es decir, h:m) mediante el mismo dispositivo 10 de la Figura 1.

Ello hace posible comprobar el método de calibrado según la invención.

Así, la curva 32 es la curva obtenida con el analizador de referencia 2, y la curva 31 es la curva obtenida con el dispositivo de medida 1. Se advierte que las dos curvas de medida son casi idénticas.

Ejemplo 2

35 Un segundo ejemplo de implantación del método de la invención se llevó a cabo usando un dispositivo 10 como se representa en la Figura 1, para el cual la lámpara UV operó a 185 nm y a 254 nm con una potencia de 17 W. El cartucho 4 contenía aproximadamente 1 L de resina de marca comercial Millipore Quantum IX. El caudal del agua estuvo comprendido entre 20 y 100 L/h. El dispositivo de referencia fue un analizador de TOC marca comercial de Sievers 900RL (Grupo GE). El compuesto fotooxidable inyectado fue metanol de alta pureza (tipo HPLC) a diferentes concentraciones.

40 La Tabla 1 siguiente da las medidas obtenidas, respectivamente, por el dispositivo a ser calibrado y por el analizador de referencia, según una primera serie de medidas de calibrado.

ES 2 448 950 T3

Tabla 1. Datos primarios a ser calibrados

Dispositivo a ser calibrado		Analizador de referencia	
TOC (ppb)	Temperatura (°C)	TOC (ppb)	Temperatura (°C)
309,52	25,17	201,62	25,62
310,51	25,25	194,54	25,53
299,16	25,13	179,66	25,43
218,10	25,05	158,40	25,44
162,26	25,18	93,73	25,47
90,31	25,28	65,10	25,56
44,86	25,34	27,73	25,62
19,91	25,38	15,63	25,70
9,92	25,40	7,71	25,81
10,62	25,51	7,31	25,79
4,44	25,53	4,96	25,83

El intervalo de calibración se selecciona ventajosamente completa e independientemente de las disoluciones patrón de TOC existentes.

5 Según la precisión requerida en los intervalos de TOC dados, es posible eliminar ciertos puntos de la Tabla 1. La Norma 643 de la Farmacopea de Estados Unidos requiere una precisión específica del analizador de TOC de aproximadamente 500 ppb. Con el método de calibrado según la invención, los puntos pueden escogerse alrededor de 500 ppb y muy bajos valores de TOC (<10 ppb) con el fin de adaptarse con la mayor precisión a las normas para valores altos y bajos de TOC en cada situación.

10 Los valores de TOC y las temperaturas asociadas se procesan de tal forma que producen una tabla de resistividades (véase la Tabla 2 siguiente) compensadas a 25°C:

Tabla 2. Datos de resistividad compensada

Resistividad del dispositivo a ser calibrado (Mohm.cm)	Resistividad de referencia (Mohm.cm)
0,798	0,995
0,795	1,016
0,813	1,063
0,965	1,138
1,129	1,515
1,554	1,857
2,306	3,033
3,709	4,257
5,624	6,464
5,388	6,671
8,842	8,278
16,321	18,180

Aunque esto no es obligatorio, los valores de resistividad muestreados, tales como la resistividad del agua ultrapura (18,2 Mohm.cm) podrían incluirse en la Tabla 2. El calibrado del punto a 18.2 Mohm.cm es equivalente a un valor teórico de 0 ppb.

5 Los datos de la Tabla 2 se procesan a continuación con el fin de que correspondan al calibrado polinómico. Se implanta una comprobación con el fin de verificar los nuevos coeficientes de calibrado (véase la Tabla 3).

Tabla 3. Verificación del calibrado de TOC

Dispositivo a ser calibrado TOC (ppb)	Analizador de referencia TOC (ppb)
191,73	191,98
191,04	189,38
189,82	199,15
143,18	141,24
78,05	87,95
43,99	46,99
19,63	23,37
10,10	11,58
5,91	6,41
5,10	5,41

Las desviaciones relativas o absolutas se definen según los diferentes intervalos de TOC. Cuando todos estos criterios son aprobados por un dispositivo de calibrado nuevo, el certificado de TOC con los datos de calibrado y de verificación se imprime y se da al propietario del dispositivo a ser calibrado.

10 La Figura 5 muestra una representación esquemática de medidas del contenido de TOC (ppb) en función del tiempo t (en segundos) usando esta segunda implantación del método de calibrado según la invención según el Ejemplo 2: una primera curva 41 para los valores del analizador de TOC de referencia y una segunda curva 40 para el dispositivo a ser calibrado. La primera parte de estas curvas corresponde al calibrado real, para valores de t comprendidos entre aproximadamente 6000 y aproximadamente 11000 s, y una segunda parte de estas curvas
15 corresponde a la verificación para valores de t comprendidos entre 14000 y 18000 s.

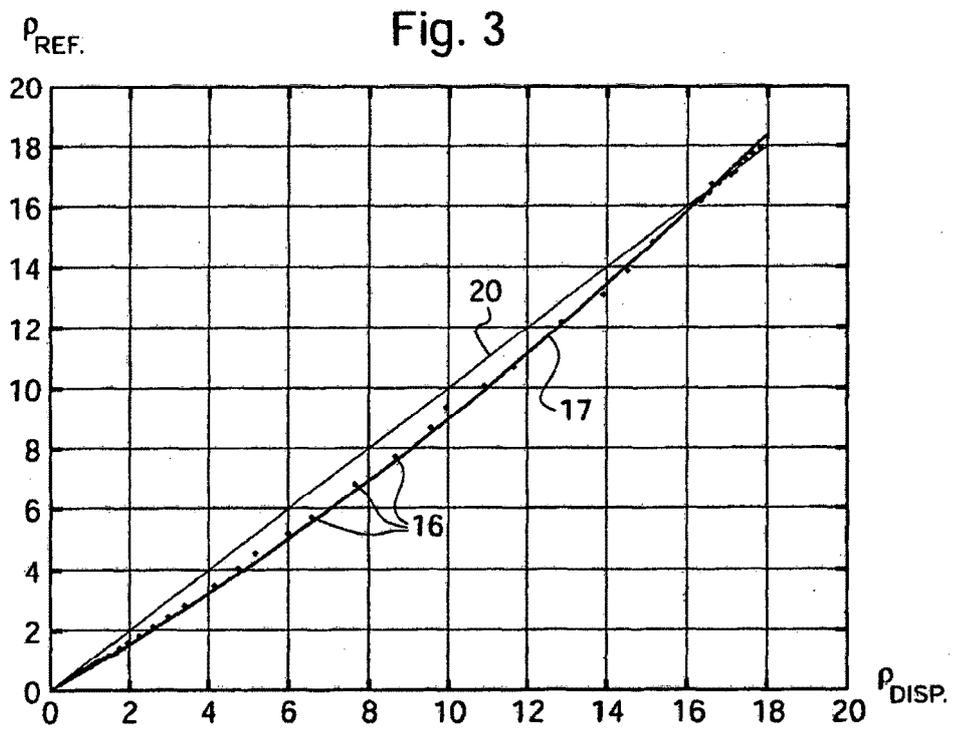
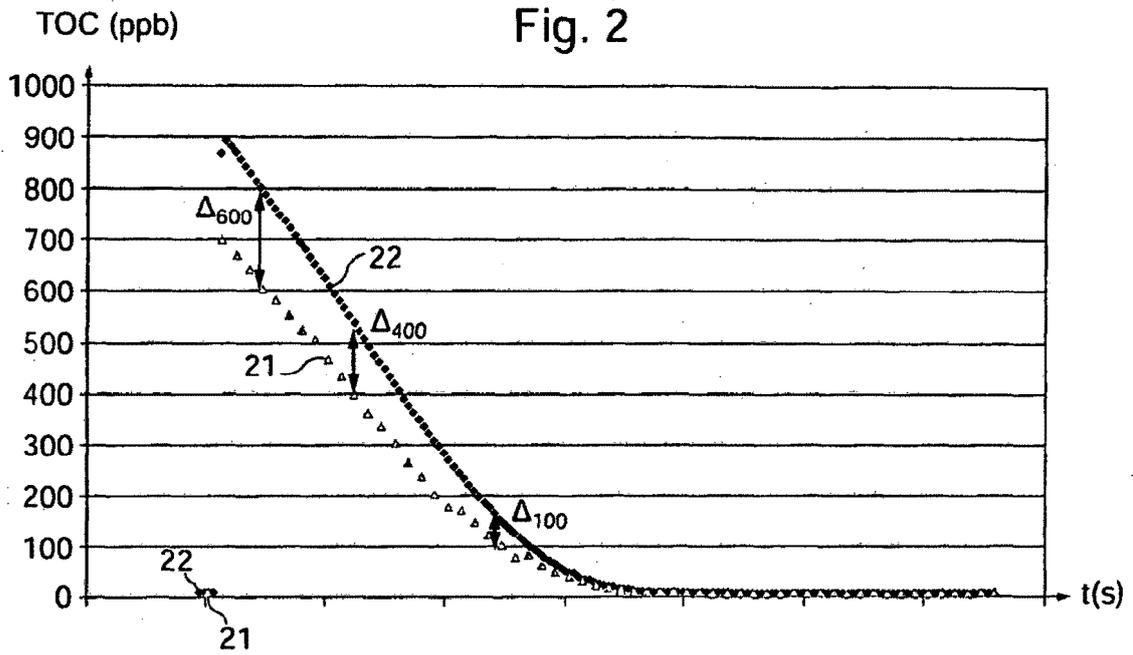
El método de calibrado según la invención por lo tanto hace posible una respuesta fiable a la necesidad de un calibrado preciso del contenido de TOC de 0 a 500 ppb, o incluso de 0 a 1000 ppb.

20 El método de calibrado según la invención así mostrado según los dos ejemplos previos de implantación tiene ventajas finitas en el calibrado de un dispositivo para la medida del contenido de carbono orgánico total (TOC) de una disolución acuosa, en términos de fiabilidad, amplitud del intervalo de valores medidos, simplicidad y facilidad de uso.

REIVINDICACIONES

1. Método para la calibración de al menos un dispositivo para medir el contenido de carbono orgánico total (TOC) de una disolución acuosa, en particular agua ultrapura, midiendo la resistividad de dicha disolución a una temperatura dada, después de la oxidación del carbono que contiene a CO₂, comprendiendo dicho método al menos la siguiente serie de etapas, en presencia de un analizador de TOC de referencia:
- 5 a. Producir un punto de calibrado midiendo la resistividad del agua ultrapura usando el dispositivo de medida y el analizador de referencia de TOC, teniendo la resistividad un valor establecido igual a 18,2 MΩ.cm para un valor equivalente de TOC de cero,
- 10 b. Producir una pluralidad de puntos de calibrado, estando comprendido el número de puntos de calibrado dentro del intervalo de 5 a 35, preferiblemente de 15 a 35, incluso más preferiblemente de 18 a 22, correspondiendo cada punto de calibrado a una medida de la resistividad de una disolución de un compuesto fotooxidable en agua ultrapura, teniendo un contenido dado de compuesto fotooxidable, habiendo dicha disolución de compuesto fotooxidable sido oxidada, llevándose las medidas de resistividad a cabo mediante el dispositivo de medida y por el analizador de TOC de referencia, haciendo posible estos puntos de calibrado establecer una correlación entre los valores de resistividad medidos por el dispositivo de medida de TOC y los medidos por el analizador de TOC de referencia; y
- 15 c. Corregir el dispositivo de medida de TOC con fines de calibración mediante al menos un algoritmo, sobre la base de las medidas llevadas a cabo en la etapa previa;
- 20 Comprendiendo dicha etapa (c) el uso de al menos un algoritmo que lleve a cabo una comparación entre los valores de resistividad del analizador de TOC de referencia y los medidos por el dispositivo de medida de TOC, para cada valor de TOC dado, seguido por el uso de al menos un algoritmo que restaure los valores de resistividad del dispositivo de medida de TOC en función de los valores de resistividad de referencia dados por el analizador de TOC de referencia.
- 25 2. Método según la reivindicación previa, tal que comprende una etapa (d) que sigue a la etapa (c), siendo dicha etapa (d) una etapa de comprobación del contenido de TOC medido mediante el dispositivo de medida en presencia de una disolución acuosa de un compuesto orgánico que tiene un contenido dado de TOC, en general comprendido en el intervalo de 0 a 500 ppb.
- 30 3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, tal que el compuesto de la etapa (b) se escoge de los alcoholes y sacarosa, preferiblemente dicho compuesto es metanol o etanol, e incluso más preferiblemente dicho compuesto es metanol.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, tal que se lleva a cabo el calibrado simultáneo de al menos dos diferentes dispositivos de medida de TOC.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, tal que la oxidación se produce usando al menos una fuente de radiación UV, fuente de radiación UV que opera dentro de un intervalo de 120 a 400 nm.
- 35 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, tal que se lleva a cabo un calibrado para un contenido de TOC de 0 a 1000 ppb, preferiblemente de 0 a 500 ppb, más preferiblemente de 2 a 500 ppb, incluso más preferiblemente de 3 a 500 ppb.
- 40 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, tal que se circula cualquier disolución, cuya resistividad se mide dentro del dispositivo de medida y dentro del analizador de referencia de TOC, en el mismo circuito cerrado de circulación de fluidos.
8. Método según la reivindicación previa, tal que dicho circuito cerrado está equipado con al menos un medio de desionización o incluso descontaminación, tal como una resina de intercambio de iones y/o carbón activado.
- 45 9. Dispositivo de calibración, que al menos comprende un circuito cerrado de circulación de fluidos, al menos un analizador de referencia de TOC, y al menos un procesador que al menos comprende un algoritmo el cual lleva a cabo una comparación entre los valores de resistividad del analizador de referencia de TOC y los medidos por el dispositivo de medida de TOC para cada valor de TOC dado, y al menos un algoritmo que restaura los valores de resistividad del dispositivo de medida de TOC en función de los valores de resistividad de referencia dados por el analizador de referencia de TOC, donde el procesador comprende tres módulos; A, B y C:

- Módulo A, el cual recibe los datos medidos de TOC del analizador de referencia y el dispositivo de medida a ser calibrado, módulo A que lleva a cabo la conversión del contenido de TOC en resistividad;
 - Módulo B, el cual recibe los datos de resistividad calculados por el módulo A, así como los datos de resistividad del analizador de referencia y del dispositivo de medida a ser calibrado, módulo B que lleva a cabo la selección, o filtración, de los puntos de resistividad en función del intervalo de resistividad medidos; y,
 - Módulo C, el cual se refiere al modelado polinómico, módulo C que establece la correlación entre los valores medidos mediante el dispositivo de medida a ser calibrado y los medidos por el analizador de TOC de referencia, estando el número de puntos de calibrado dentro de un intervalo de 5 a 35, y proporcionando coeficientes de calibrado de una tabla de resistividades de calibrado proporcionada por el módulo B.
- 10 10. Dispositivo según la reivindicación previa, que al menos comprende un cartucho de resina de intercambio de iones y/o carbón activado.



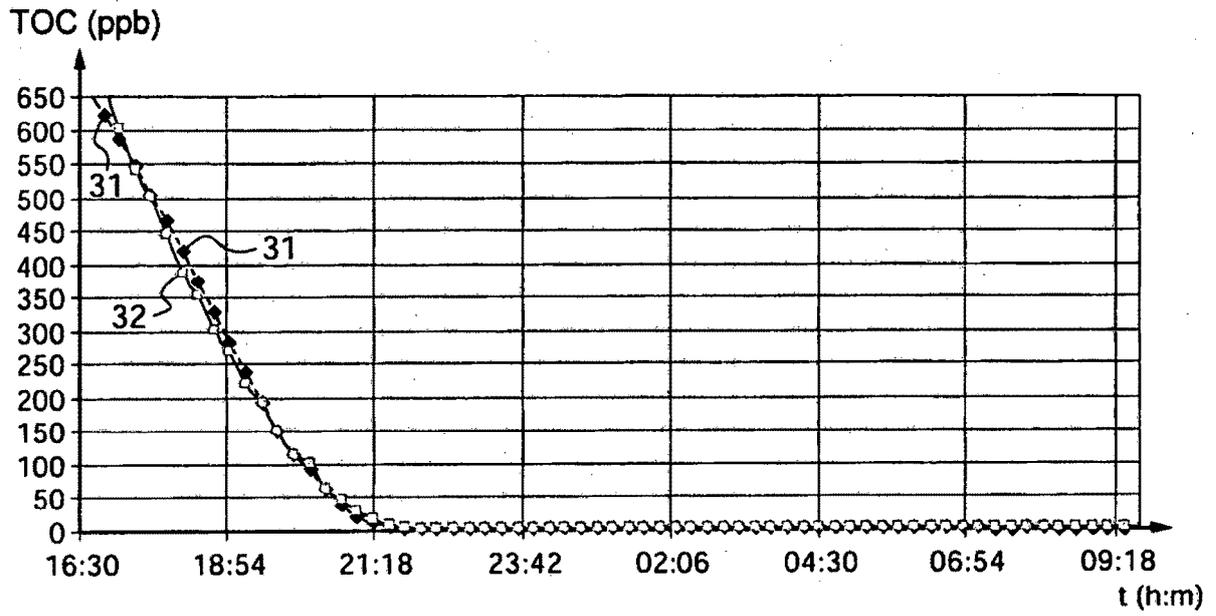


Fig. 4

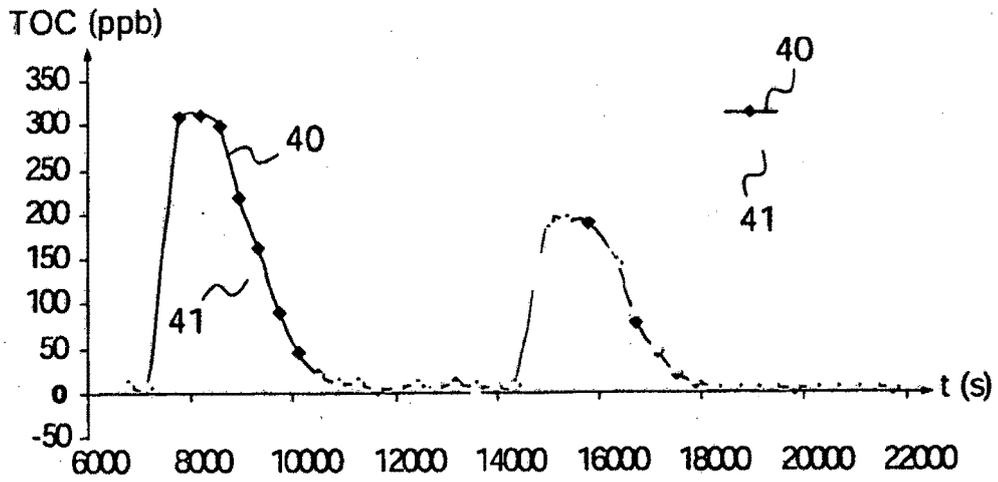


Fig. 5