

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 498**

51 Int. Cl.:

G01N 27/07 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2007** **E 07291411 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 1927849**

54 Título: **Dispositivo para medir la conductividad**

30 Prioridad:

01.12.2006 FR 0655276

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

07.09.2018

73 Titular/es:

**EMD MILLIPORE CORPORATION (100.0%)
400 Summit Drive
Burlington, MA 01803, US**

72 Inventor/es:

**DIMITRAKOPOULOS, ARISTOTELIS;
RAJAGOPALAN, PASCAL;
LE NINIVIN, CÉLINE;
GAINET, YVES y
BEJTLICH III, CHESTER L.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 680 498 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

Dispositivo para medir la conductividad

5 La presente invención se refiere a la fabricación de dispositivos para medir la conductividad de un líquido ultrapuro, tal como agua ultrapura, en particular para dispositivos para medir sustancias orgánicas o Carbono Orgánico Total (TOC) en una muestra de líquido.

Numerosas aplicaciones tecnológicas modernas requieren agua ultrapura para su funcionamiento, en particular en las industrias química, farmacéutica, médica y electrónica.

10 Actualmente, como se describe por ejemplo en la patente de EE.UU. 4767995, las celdas para medir la conductividad, utilizadas por ejemplo en sistemas de purificación de agua, están compuestas de al menos dos partes de material conductor formador de electrodos montadas cabeza con pie en el mismo cuerpo de elemento material aislante con superposición axial. Al menos uno de los electrodos es hueco para recibir dentro de su hueco al otro electrodo coaxialmente con la primera parte. El espacio entre los dos electrodos define un volumen de muestra sobre el que se realiza la medición.

15 Tal disposición está adaptada para permitir que se obtenga una constante de celda suficientemente baja para permitir la medida de la conductividad de un líquido ultrapuro.

Debe recordarse, a este respecto, que la conductividad es la medida del flujo de electrones que pasa a través de una sustancia. Es directamente proporcional a la concentración de iones, a la carga transportada por cada uno de esos iones (valencia) y a su movilidad. Esta movilidad depende de la temperatura y, en consecuencia, la medida de la conductividad también depende de la temperatura.

20 En agua teóricamente pura, las dos únicas especies iónicas presentes surgen de la disociación de moléculas de agua en H^+ y OH^- .

Por lo tanto, a 25° , la conductividad teórica de una muestra de agua libre de contaminantes iónicos es igual a $0,055 \mu S/cm$, es decir, una resistividad (inversa de la conductividad) de $18,2 M\Omega \cdot cm$.

25 Esta conductividad se mide aplicando un potencial eléctrico entre los dos electrodos sumergidos en la muestra de agua. Se determina a partir del voltaje y la intensidad de la corriente producida dentro de la celda para medir la conductividad.

Esta medida de la conductividad se ve afectada por la geometría de la celda, el área total de la superficie de los electrodos y la distancia que los separa (L).

Estos dos últimos parámetros definen la constante de celda: constante de celda = L/s .

30 En la práctica, cuanto mayor es el área superficial del electrodo, mayor es la intensidad de la corriente generada para un voltaje dado y, por lo tanto, más precisa es la medición de la corriente. Esto significa que cuanto menor es la constante de la celda, más precisa es la medición.

Esto es particularmente importante en el caso del agua ultrapura. Esto se debe a que para obtener una señal alta que estará menos sujeta a interferencias son necesarias constantes de celda bajas ($< 0,2 \text{ cm}^{-1}$ en la práctica).

35 Una de las aplicaciones favorecidas por este tipo de celda para medir la conductividad es la medida del Carbono Orgánico Total (TOC), como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente EP 0498888 o en la patente de EE.UU. 6741084. En la práctica, una muestra de agua teóricamente ultrapura se somete a fotooxidación por medio de rayos ultravioleta (UV) cuya longitud de onda es de aproximadamente 185 nm , lo que hace posible medir la cantidad de carbono orgánico en el agua sobre la base de la caída de la resistividad resultante de la oxidación por rayos ultravioleta de las sustancias orgánicas presentes en la muestra de agua sometida a la medida.

40 Actualmente, en el método de producción en masa, los elementos que constituyen esas celdas generalmente se ensamblan a mano, lo que en particular da lugar a variaciones en la geometría de las celdas con respecto a las especificaciones o de un elemento del mismo a otro, tal como una variación en la posición relativa de los dos electrodos. En la práctica, esto da como resultado variaciones en la constante de la celda que afectan la precisión de la medida de la conductividad.

45 El documento US 6.444.474 describe un dispositivo para medir el contenido de carbono orgánico total de una muestra de líquido, como se define en el preámbulo de la reivindicación 1.

En términos generales, la presente invención se refiere a disposiciones que permiten fabricar dispositivos para medir la conductividad de un líquido ultrapuro con una precisión muy alta y que además conducen a otras ventajas.

Proporciona, más particularmente, un dispositivo para medir el contenido de carbono orgánico total de una muestra de líquido que comprende un dispositivo para medir la conductividad de un líquido, en particular agua ultrapura, que comprende dos electrodos para medir la conductividad adecuados para definir una constante de celda que permita la medida de la conductividad de un líquido ultrapuro, tomando cada electrodo la forma de un patrón de material eléctricamente conductor sobre un sustrato de material eléctricamente aislante, una celda que tiene una cámara de medida de la conductividad que comunica con el exterior de la celda mediante una entrada y salida de líquido provista en la celda, y que al menos cubre parcialmente los patrones de los electrodos de medida de la conductividad, y al menos una ventana transparente a los rayos ultravioleta para realizar la fotooxidación de la muestra de líquido ubicada en la cámara de medida, caracterizado porque comprende para la fotooxidación, una lámpara de destellos de xenón que emite rayos ultravioleta de una longitud de onda mayor o igual que 160 nm y menor o igual que 400 nm, y porque está adaptado para realizar una medida de la conductividad entre dos destellos de la lámpara de destellos de xenón.

Por lo tanto, la presente invención no solo permite asegurar una fabricación con una precisión muy alta, en particular desde el punto de vista del espesor de los electrodos, y por lo tanto tolerancias mínimas, sino también para eliminar el ensamblaje manual de los componentes de la celda durante su fabricación mediante el uso de una técnica de fabricación automatizada, en particular aumentando considerablemente la reproducibilidad de la constante de la celda de una celda a otra.

En la práctica, las celdas para medir la conductividad de acuerdo con la invención se fabrican usando tecnologías de fabricación que surgen de la electrónica, tales como la microlitografía o la serigrafía. Se fabrican ventajosamente mediante fotograbado de patrones de electrodos sobre un material sustrato dado, tal como un polímero, por ejemplo Mylar® (poliéster), o una cerámica, tal como vidrio de cuarzo, que también es posible para el material formador de electrodos que se deposita para variar. Este es preferiblemente carbono, diamante dopado con boro, platino, plata, oro o titanio.

Se proporciona ventajosamente un sensor de temperatura, en la práctica en forma de termistor, para que sea colocado corriente arriba o corriente abajo de la celda de medida de la conductividad o, mejor aún, posicionado debajo de uno de los electrodos con, posiblemente, una interfase de vidrio fino entre el sensor de temperatura y el espacio que recibe la muestra a medir.

Esto se debe a que uno de los problemas principales en el campo de la medida de la conductividad es que ésta se ve muy afectada por las variaciones de temperatura. Más particularmente, cuanto mayor es la temperatura de una muestra, menor es la resistividad (debido a la movilidad de los iones). Por lo tanto, para garantizar una medida precisa, es necesario compensar la temperatura de la medida de la conductividad. Con ese fin, las celdas para medir la conductividad están generalmente equipadas con sensores de la temperatura de la muestra.

Preferiblemente, el sensor de temperatura se forma usando las mismas técnicas de fabricación que las mencionadas anteriormente para fabricar los electrodos. Su patrón puede formarse de este modo sobre el sustrato, lo que posibilita posicionar con precisión el sensor con respecto a los electrodos de medida de la conductividad y evitar el daño que puede resultar de los métodos de ensamblaje del estado de la técnica. Puede estar hecho de polisilicio o diamante dopado con boro, por ejemplo. En ambos casos, el sustrato se elige de vidrio de cuarzo debido a las altas temperaturas que se requieren para el depósito. En virtud de estas disposiciones, es posible producir un sensor integrado que permita determinar la temperatura de la muestra del líquido analizado al mismo tiempo que su conductividad, eliminando así los errores de medida de la conductividad debido a los errores de medida de la temperatura.

Además, en virtud de la presente invención, puede fabricarse una ventana de celda colocada sobre el sustrato con la misma precisión que el sustrato y, por consiguiente, el volumen de muestra será reproducible y mucho menor que el volumen de muestra necesario con las soluciones técnicas actuales. Esto conduce a un tiempo de medida de la conductividad más corto (medida directa) para medir el agua ultrapura o cualquier otro líquido ultrapuro.

Las dos partes se pueden ensamblar usando un sello. Sin embargo, en virtud de la presente invención, las dos partes, es decir, el sustrato y la ventana de celda, pueden fabricarse con superficies planas y solo una pequeña presión es suficiente para retener las dos partes entre sí para mantener la estanqueidad a los fluidos. Por lo tanto, no habrá necesidad de unir las dos partes, ni de usar un cierre hermético a los fluidos.

La ausencia de adhesivo permite, en particular, eliminar los contaminantes orgánicos procedentes de los mismos y evitar la generación de errores de medida en el caso de la medida del TOC.

Además, la presente invención hace posible optimizar la cámara de medida del TOC en términos de volumen y espesor de la capa de líquido para que sean lo suficientemente pequeños como para asegurar una fotooxidación eficaz mediante UV. Además, la disposición según la invención se presta ventajosamente en sí misma a un desarrollo adicional en el que se mejora el proceso de fotooxidación utilizando una capa catalítica.

Se puede usar un fotocatalizador basado en un material semiconductor con una amplia banda de energía, preferiblemente basado en óxido de titanio de acuerdo con las enseñanzas descritas en los siguientes documentos:

1-Advanced Photochemical Processes, EPA/625/R-98/004, diciembre 1998.

2-Photocatalytic oxidation of Gas-Phase BTEX-contaminated Waste Streams, NREL/TP-473-7575, marzo 1995.

3-Photocatalytic thin film cascade for treatment of organic compounds in wastewater, A.H.C. Cha, J.P. Barford, C.K. Cha, Water Science and Technology, Vol 44, 5, 187-195

- 5 El dióxido de titanio, más particularmente en su forma anatasa, es el catalizador preferido, ya que es el más eficaz en reacciones fotocatalíticas.

Sin embargo, pueden usarse otros semiconductores como ZnO, Fe₂O₃, CdS, ZnS, SrTiO₃, CaTiO₃, KTaO₃, Ta₂O₅ y ZrO₂ (M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi., D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95, 69, 1995; A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry*, 1, 1, 2000).

- 10 También se puede prever producir mezclas de diferentes formas de fotocatalizador, por ejemplo, las formas de rutilo y anatasa del dióxido de titanio. Además, M. Penpolchaoren, R. Amal, M. Brungs, *Journal of Nanoparticle Research*, 3, 289, 2001 describen la fotodegradación de sacarosa y nitratos en virtud de partículas de dióxido de titanio cubiertas con nanohematites (TiO₂/Fe₂O₃).

- 15 Para mejorar la cinética de la reacción, se introducen preferiblemente metales de transición o iones dopantes, tales como hierro, plata o platino en partículas de óxido de titanio. Así, la eficacia de la suspensión de TiO₂ modificada por el ion de plata se ha estudiado en el contexto de la mineralización de sacarosa (V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 148, 233, 2002). Los autores han demostrado la mejora en la reducción del oxígeno en virtud de una mejor separación de electrones-agujeros con partículas modificadas de Ag/TiO₂ en comparación con partículas de TiO₂ puro. Por lo tanto, ha sido posible mejorar la
20 velocidad de mineralización de ciertos compuestos orgánicos selectivos (H. Tran, K. Chiang, J. Scott, R. Amal, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 4, 565, 2005). También se observará que la fotodescomposición de fenol se ha estudiado con un fotocatalizador basado en TiO₂/SiO₂, que también se puede implantar en el contexto de la presente invención.

- 25 En la práctica, con respecto al dióxido de titanio, por ejemplo, esto puede implantarse en forma de partículas, un depósito en los electrodos (en todo o en parte) y/o el sustrato, pero también en forma de una película de dióxido de titanio que puede cubrir la porción interior del contenedor en contacto con la muestra.

También en la práctica, la banda ancha de energía del material semiconductor del fotocatalizador tiene un valor menor o igual que el del dióxido de titanio, es decir, del orden de 3,2 eV.

- 30 El dispositivo de medida del TOC utiliza una lámpara UV de tipo destellos de xenón que emite una longitud de onda en el espectro que varía desde UV a 160 nm hasta el espectro visible a 400 nm.

Tal lámpara, que también se puede usar en asociación con un fotocatalizador del tipo mencionado anteriormente, tiene la característica particular de proporcionar pulsos de energía intensos de corta duración.

- 35 Así, de acuerdo con una realización, se proporciona un pequeño volumen para la muestra de líquido ultrapuro (menos de 300 µL en la práctica) en una celda de medida de la conductividad fabricada con las técnicas derivadas de la microelectrónica y que comprende un sensor de temperatura integrado, óxido de titanio depositado sobre el sustrato como un fotocatalizador y una lámpara UV que toma la forma de un diodo emisor de luz cuya longitud de onda es de 365 nm (no se reivindica el uso de un diodo emisor de luz).

El fotocatalizador puede cubrir total o parcialmente uno o cada patrón de electrodo de medida de la conductividad o no estar en contacto con dicho patrón.

- 40 Otros componentes electrónicos relativos al dispositivo de medida, tales como un convertidor de analógico a digital, microcontroladores, una fuente de alimentación para la lámpara de diodos emisores de luz UV, etc., se integran adicional y ventajosamente en el dispositivo, imprimiéndolos, por ejemplo, en la parte posterior del sustrato, a fin de miniaturizar todo el dispositivo. Por lo tanto, se puede producir un analizador de TOC en miniatura capaz de conectarse a un equipo como un subconjunto completo.

- 45 Ventajosamente, un sensor óptico está dispuesto en el mismo lado que la parte posterior del sustrato para detectar la señal del diodo emisor de luz UV con el fin de cuantificar y ajustar la cantidad real de energía que pasa a través de la muestra líquida ultrapura presente en el analizador de TOC. Tal disposición permite la detección en tiempo real de la finalización de la etapa de fotooxidación en función de la intensidad de la señal y también permite detectar
50 posibles irregularidades dentro de la celda de medida de la conductividad, tales como burbujas de aire o partículas susceptibles de absorber y/o desviar la señal.

La finalización de la etapa de fotooxidación puede detectarse así de una manera más simple y más segura que mediante los métodos actualmente utilizados, es decir, ya sea determinando la pendiente de la primera y/o segunda derivada de la curva de conductividad frente al tiempo, o deteniendo la fotooxidación en un momento dado.

Las medidas así realizadas también pueden usarse para diferenciar y cuantificar los diferentes tipos de material orgánico presentes en la muestra de líquido ultrapuro analizada, caso que surge usando un filtro para cuantificar el espectro completo o una longitud de onda específica (por ejemplo, 365 nm).

5 De acuerdo con las disposiciones preferidas relativas a ese dispositivo de medida, que posiblemente se pueden combinar:

- La celda comprende dos miembros complementarios, uno que comprende un rebaje que forma la cámara de medida de la conductividad y el otro que forma el sustrato, estando la entrada y salida de líquido de la celda conformadas en el miembro que forma el sustrato,

10 - El dispositivo comprende una carcasa en dos partes en virtud de la cual la celda está alojada, y medios para el ensamblaje sujetando las dos partes adecuadas para asegurar la estanqueidad del fluido de la celda de medida de conductividad,

- El material eléctricamente aislante del sustrato se elige del grupo que comprende vidrio de cuarzo, Mylar® y silicio,

- El material eléctricamente conductor que forma los electrodos de medida de la conductividad se elige del grupo que comprende carbono, platino, plata, oro, titanio y diamante dopado con boro,

15 - Los patrones de los electrodos de medida de la conductividad toman la forma de dos peines intercalados que forman una estructura interdigitada,

- El dispositivo consiste además en producir un termistor en el sustrato formando un patrón sobre el mismo con un material conductor o semiconductor,

- El material del termistor se elige del grupo que comprende polisilicio, platino y diamante dopado con boro,

20 - El o cada patrón de formación de los electrodos de medida de la conductividad, cuando se produce en la capa subyacente de material que forma termistor, está separado del mismo por un depósito de material eléctricamente aislante, preferiblemente dióxido de silicio SiO_2 o nitruro de silicio Si_3N_4 ,

- El dispositivo comprende componentes electrónicos específicos del dispositivo, en la cara posterior del sustrato,

25 - El dispositivo comprende un depósito de fotocatalizador basado en un material semiconductor con una amplia banda de energía en el sustrato,

- El material semiconductor de banda ancha de energía comprende al menos uno de un único óxido de un metal de transición, un óxido mixto de un metal de transición y de un metal alcalino o alcalinotérreo y de un sulfuro de un metal de transición, preferiblemente dopado,

30 - El material semiconductor se elige del grupo que comprende TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , KTaO_3 , CdS y ZnS .

- Comprende un sensor óptico dispuesto en la cara posterior del sustrato para detectar los rayos ultravioleta emitidos por la lámpara ultravioleta,

- Los patrones de los electrodos se forman mediante el grabado de una capa de material depositada previamente sobre el sustrato o sobre una capa subyacente depositada en ese sustrato.

35 Otras ventajas de la presente invención aparecerán a partir de la lectura de la siguiente descripción, realizada con respecto a los dibujos en los que:

- La figura 1 es una vista en perspectiva en despiece ordenado de un dispositivo para medir la conductividad de un líquido ultrapuro, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención;

- La figura 2 es una sección transversal longitudinal media, a mayor escala, del dispositivo de la figura 1;

40 - La figura 3 es una vista en planta muy esquemática, que representa los patrones para los electrodos de medida de la conductividad y el patrón de formación del termistor del dispositivo de medida de las figuras 1 y 2; y

- La figura 4 es una vista en sección transversal longitudinal media de un dispositivo de medida del TOC.

A este respecto, debe observarse que la descripción que sigue es la de una realización preferida, dada a modo de ejemplo no limitante.

45 El dispositivo 1 para medir la conductividad de un líquido ultrapuro, en la presente memoria agua ultrapura, comprende una carcasa 10 en dos partes, 10, 11 de material plástico, en la presente memoria mecanizada, en virtud de la cual se aloja una ventana 12 transparente a los rayos UV, en la presente memoria de vidrio de cuarzo, y un

sustrato 13, también de vidrio de cuarzo y que tiene varios motivos. Esta ventana 12 está provista de un rebaje 14 que forma una cámara de medida de la conductividad adaptada para recibir la muestra de líquido a analizar.

Con el sustrato 13 forma la celda de medida de la conductividad real.

5 El sustrato 13 comprende, para ese fin, dos depósitos de material eléctricamente conductor que forma patrones de electrodos 15, 16 para la medida de la conductividad y otro depósito de material semiconductor que forma un termistor 17 que sirve para determinar la temperatura de la muestra de líquido presente en la cámara 14. Estos depósitos se realizan en la cara del sustrato 13 que mira hacia la cámara 14 de medida de la conductividad y terminan con superficies de soldadura 18 situadas en uno de los extremos del sustrato 13, para la conexión de los cables de conexión eléctrica 19 de un conector eléctrico 20 que hacen posible conectar eléctricamente la celda de medida de conductividad 12, 13 a uno o más circuitos exteriores para determinar la temperatura y la conductividad compensada con la temperatura de la muestra de agua ultrapura presente en la cámara 14. Los patrones de electrodos 15, 16 están hechos, por supuesto, para obtener una baja constante de celda, en la práctica menos que 0.2 cm^{-1} , permitiendo la medida de la conductividad del agua ultrapura. De hecho, las tiras de material eléctricamente conductor que forman electrodos son de tales dimensiones y disposición como para obtener esa constante de celda. Además, el sustrato 13 comprende dos orificios 21, 22 de suministro de agua que corresponden respectivamente a dos orificios 23, 24 realizados en la parte inferior 11 de la carcasa, con el fin de permitir la entrada y salida del agua analizada en la cámara 14, en una dirección ortogonal a la de la circulación de agua en la misma. Dos juntas tóricas en "O" 25, 26, cada una recibida en un hueco 27, 28 formado en el fondo de la parte inferior 11 sirven para proporcionar estanqueidad a los fluidos con el sustrato 13 colocado en la parte superior. Por otro lado, no existe ninguna junta entre el sustrato 13 y la ventana 14, lográndose la estanqueidad a los fluidos únicamente mediante la sujeción de la parte superior 10 de la carcasa sobre la parte inferior 11 utilizando cuatro tornillos 29a-29d que cooperan con roscas internas 30a-30d de tornillo formadas en la parte inferior 11 de la carcasa.

25 Se observará además que la parte superior 10 de la carcasa está provista de una abertura central 31 que permite el acceso óptico a la cámara 14, mientras que la parte inferior 11 tiene una cavidad 32 que se abre entre los dos orificios 23, 24 formados en la parte inferior 11 de la carcasa y dispuestos para situarse debajo de la cámara de medida de la conductividad 14 y, de este modo, de la abertura 31 formada en la parte superior 10 de la carcasa.

También se observará que las partes inferior 11 y superior 10 se mecanizan para formar proyecciones 33, 34 adecuadas para mantener la celda 12, 13 de medida de la conductividad en su lugar entre las partes inferior 11 y superior 10, una vez que los tornillos 29a-29d han sido apretados

30 Como puede verse mejor en la Figura 3, los dos electrodos 15, 16 de medida de la conductividad toman la forma de una estructura interdigitada formada por dos peines intercalados, mientras que el termistor 17 está formado por dos tiras de material semiconductor conectadas entre sí en el extremo opuesto al que termina con las superficies de soldadura 18.

35 En la práctica, estos depósitos se llevan a cabo, por ejemplo, mediante la implantación de un método microelectrónico que comprende en particular los siguientes pasos:

- Depositar polisilicio sobre el sustrato 13 de vidrio de cuarzo;
- Formar el patrón del sensor de temperatura 17 en la capa de polisilicio, preferiblemente después del dopado y activación del tipo P;
- 40 - Depositar material eléctricamente aislante, en la presente memoria nitruro de silicio Si_3N_4 , en al menos una porción del patrón de polisilicio;
- Depositar óxido de titanio;
- Formar en el titanio los patrones de los electrodos 15, 16 de medida de la conductividad;
- Depositar óxido de titanio como fotocatalizador;
- Metalizar o en cromo (Cr/Au) y formar las áreas de conexión 18.

45 En la práctica, se pueden usar métodos de LPCVD (deposición química de vapor a baja presión), en particular para el depósito de Si_3N_4 y polisilicio. Los patrones están formados por ataque en seco o ataque en un medio líquido.

Una de las aplicaciones preferidas de dicho dispositivo para medir la conductividad es su uso para la medida del Carbono Orgánico Total (TOC) en una muestra de líquido.

50 Para esto, el dispositivo descrito con la ayuda de las Figuras 1 a 3 se completa, como se puede ver en la Figura 4, con una lámpara ultravioleta (UV) 35, en esta memoria en virtud de un diodo emisor de luz (no se reivindica el uso de un diodo emisor de luz), montado en la superficie superior de la parte superior 10 de la carcasa para poder irradiar la cámara 14 de medida de la conductividad a través de la abertura 31 formada en esa parte superior.

Además, la cavidad 32 formada en la parte inferior 11 se explota ventajosamente para la instalación de un sensor óptico 36 que hace posible detectar la señal de la lámpara UV 35 con el fin de cuantificar y ajustar la cantidad real de energía que pasa a través de la muestra de líquido ultrapuro presente en la cámara de medida 14.

5 Ventajosamente también, la parte de la cara posterior del sustrato que sobresale de esa cavidad puede utilizarse para la instalación de otros componentes electrónicos relacionados con el dispositivo de medida del TOC, como se indicó anteriormente.

Los dispositivos para medir la conductividad de un líquido ultrapuro y los dispositivos de medida/verificación del TOC que los implantan tienen, en virtud de la presente invención, las siguientes ventajas:

10 1. Dispositivo de medida del TOC completo y miniaturizado que se puede conectar a un elemento del equipo como un subconjunto completo.

2. Eliminación del ensamblaje manual en la fabricación de estos dispositivos.

3. Fotooxidación efectiva.

4. Aumento de la vida útil de los dispositivos generadores de rayos ultravioleta.

5. Posibilidad de añadir una etapa para el control de los rayos UV.

15 6. Mejor control y ajuste de la emisión de rayos UV por electrónica.

7. Alta reproducibilidad de la emisión de rayos UV de un dispositivo de medida del TOC a otro.

8. Posibilidad de detectar burbujas de aire, partículas, etc., dentro de la celda de medida de la conductividad.

20 9. Reducción del ruido asociado a la interferencia eléctrica, lo que permite medir la conductividad al mismo tiempo que ocurre el proceso de fotooxidación y, por lo tanto, la posibilidad de controlar el proceso de fotooxidación hasta su finalización.

10. Alta reproducibilidad de la constante de celda y, por lo tanto, necesidad de calibrar solo un pequeño porcentaje de un lote dado de celdas.

11. Alta reproducibilidad de los sensores de temperatura en un lote dado.

12. Obtención de una mejor precisión en la detección de la temperatura durante las medidas de la conductividad.

25 13. Reducción de los costos de fabricación.

14. Reducción del tiempo de fotooxidación debido al hecho de que es posible implantar un volumen de muestra más pequeño que los del estado de la técnica.

15. Medida directa debido a ese pequeño volumen de muestra a medir.

16. Flexibilidad en el diseño de las celdas.

30 17. Flexibilidad de incorporación de la celda de medida de la conductividad en un dispositivo dado (sistema para purificación de agua, depósito, etc.) a la vez que se respeta el límite de detección provisto (valores en ppt en la práctica para dispositivos para medir TOC).

18. Se puede prever un solo uso de la celda de conductividad.

19. Eliminación de contaminantes orgánicos en ausencia del uso de adhesivo.

35 20. Posibilidad de miniaturizar el dispositivo de medida del TOC con la posibilidad de integrar en el mismo varios componentes y dispositivos electrónicos adicionales para la medida o detección.

21. Posibilidad de obtener una baja constante de celda adecuada para medir la conductividad de un líquido ultrapuro mientras se reduce al mínimo el volumen de la cámara de medida de la conductividad.

40 También debe observarse que la lámpara de destellos UV de xenón tal como se reivindica, ventajosamente acoplada al sensor óptico, hace posible disipar el calor foto-térmico suministrado por la lámpara entre los destellos. Esto tiene la ventaja de no calentar la muestra. La interferencia química es, por lo tanto, limitada. Se sabe a este respecto que, en presencia de sílice, el calentamiento de la muestra de agua ultrapura conducirá a la perturbación de la conductividad (en particular una reducción).

45 Esta ausencia de calentamiento también limita la contribución del error y la incertidumbre vinculados a una alta compensación de la temperatura por un algoritmo.

De acuerdo con un modo operativo, el dispositivo de medida del TOC se implanta con registro continuo de la conductividad, lo que permite ver el final de la oxidación y tener una respuesta dinámica a partir de la oxidación.

5 En términos de rendimiento, este dispositivo de medida del TOC permite tomar medidas de conductividad en tiempo real (en la práctica, 1 punto/s) accediendo a los perfiles de conductividad característicos de los compuestos orgánicos, con posibilidades de detección de compuestos orgánicos a la escala de los ppb, o incluso menos.

Este límite de detección de este dispositivo al nivel de ppb es, de hecho, en particular habilitado en virtud de registrar datos aproximadamente cada segundo.

10 El registro por segundo se habilita ventajosamente mediante el uso de una lámpara de destellos UV de xenón, ya que puede acoplarse una medida entre dos destellos y, por lo tanto, ninguna interferencia fotónica perturba la medida. Por lo tanto, no es necesario filtrar para obtener acceso a una medida precisa de la temperatura y la conductividad.

El hecho de realizar una medida cada segundo también permite limitar las interferencias químicas debido a la posible disolución de CO_2 en la muestra de agua, debido, por ejemplo, a una impermeabilidad defectuosa.

15 El hecho de realizar una medida cada segundo también permite limitar las interferencias químicas debido a la posible disolución de CO_2 en la muestra de agua, debido, por ejemplo, a una impermeabilidad defectuosa.

En virtud de estos perfiles de conductividad registrados, este dispositivo puede adaptarse además para diferenciar el comportamiento de iones, por ejemplo, de dióxido de carbono (CO_2) y de contaminantes, por ejemplo, diclorometano (CH_2Cl_2).

20 Más generalmente, la presente invención no se limita a las realizaciones descritas o representadas, sino que cubre cualquier forma variante.

Se pueden prever otros patrones de electrodos en particular, tales como dos electrodos paralelos rectos o dos electrodos intercalados, uno con forma de C y el otro recto.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispositivo para medir el contenido de carbono orgánico total de una muestra de líquido, que comprende un dispositivo para medir la conductividad de un líquido, en particular agua ultrapura, que comprende dos electrodos (15, 16) para medir la conductividad adecuados para definir una constante de celda que permita la medida de la conductividad de un líquido ultrapuro, tomando cada electrodo la forma de un patrón de material eléctricamente conductor sobre un sustrato (13) de material eléctricamente aislante, una celda que tiene una cámara (14) de medida de la conductividad que se comunica con el exterior de la celda mediante una entrada y salida de líquido (21, 22) dispuestas en la celda, y cubriendo al menos parcialmente los patrones de los electrodos de medición de conductividad, y al menos una ventana (12) transparente a los rayos ultravioleta para realizar la fotooxidación de la muestra de líquido ubicada en la cámara de medida (14), caracterizado porque comprende, para la fotooxidación, una lámpara de destellos de xenón que emite rayos ultravioleta de una longitud de onda mayor que o igual a 160 nm y menor que o igual a 400 nm, y porque está adaptado para realizar una medida de la conductividad entre dos destellos de la lámpara de destellos de xenón.
- 15 2. Un dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende un depósito de fotocatalizador basado en un material semiconductor con una amplia banda de energía sobre el sustrato.
3. Un dispositivo según la reivindicación 2, caracterizado porque el material semiconductor de banda ancha de energía comprende al menos uno de un único óxido de un metal de transición, un óxido mixto de un metal de transición y de un metal alcalino o alcalinotérreo, y un sulfuro de metal de transición, preferiblemente dopado.
- 20 4. Un dispositivo según la reivindicación 3, caracterizado porque el material semiconductor se elige del grupo que comprende TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , KTaO_3 , CdS y ZnS .
5. Un dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende un sensor óptico (36) dispuesto en la cara posterior del sustrato para detectar los rayos ultravioleta emitidos por la lámpara de destellos de xenón.
- 25 6. Un dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la celda comprende dos miembros complementarios (12, 13), uno que comprende un rebaje que forma la cámara (14) de medida de la conductividad y el otro que forma el sustrato (13), estando la entrada y salida de líquido de la celda conformadas en el miembro de formación del sustrato (13).
- 30 7. Un dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende una carcasa en dos partes (10, 11) en virtud de la cual está alojada la celda y los medios para el ensamblaje mediante la sujeción (29a-29d) de las dos partes adecuadas para garantizar la estanqueidad a los fluidos de la celda de medida de la conductividad.
8. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el material eléctricamente aislante del sustrato se elige del grupo que comprende vidrio de cuarzo, poli(tereftalato de etileno) biaxialmente orientado y silicio.
- 35 9. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material eléctricamente conductor que forma los electrodos de medida de la conductividad se elige del grupo que comprende carbono, platino, plata, oro, titanio y diamante dopado con boro.
- 40 10. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los patrones de los electrodos de medida de la conductividad toman la forma de dos peines intercalados que forman una estructura interdigitada.
11. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque además consiste en producir un termistor (17) sobre el sustrato formando un patrón sobre el mismo con un material conductor o semiconductor.
- 45 12. Dispositivo según la reivindicación 11, caracterizado porque el material del termistor se elige del grupo que comprende polisilicio, platino y diamante dopado con boro.
13. Un dispositivo según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque el o cada patrón de formación de los electrodos de medida de la conductividad, cuando se producen en la capa subyacente de material que forma el termistor, están separados de la misma por un depósito de material eléctricamente aislante, preferiblemente dióxido de silicio (SiO_2) o nitruro de silicio (Si_3N_4).
- 50 14. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque comprende componentes electrónicos específicos del dispositivo, en la cara posterior del sustrato.
15. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque los patrones de los electrodos se forman por grabado de una capa de material depositado previamente sobre el sustrato o sobre una capa subyacente depositada sobre ese sustrato.

Fig. 1

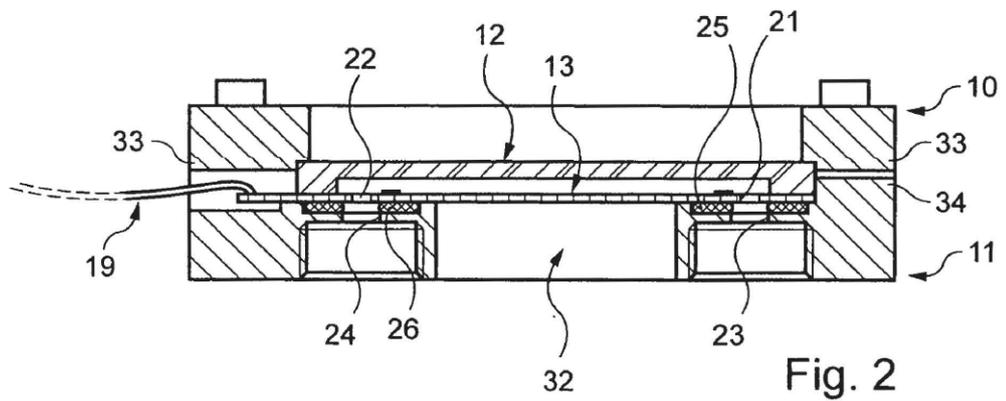
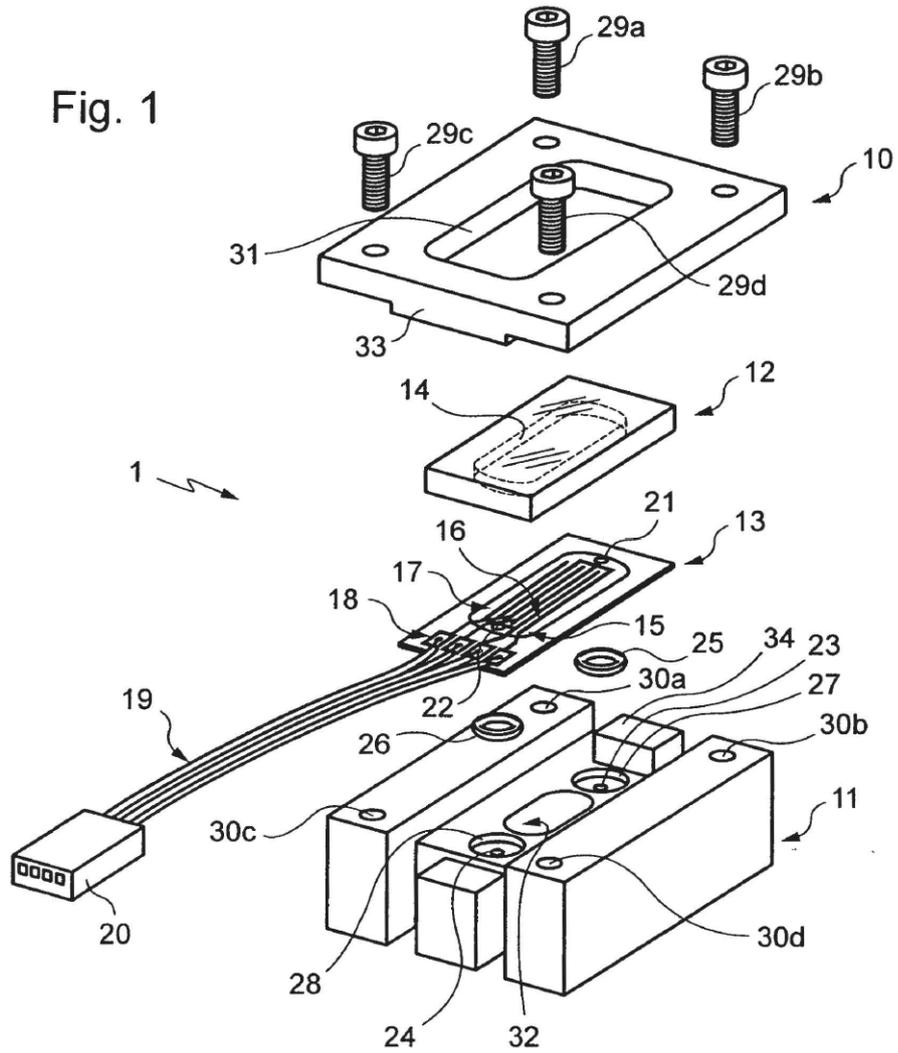


Fig. 2

Fig. 3

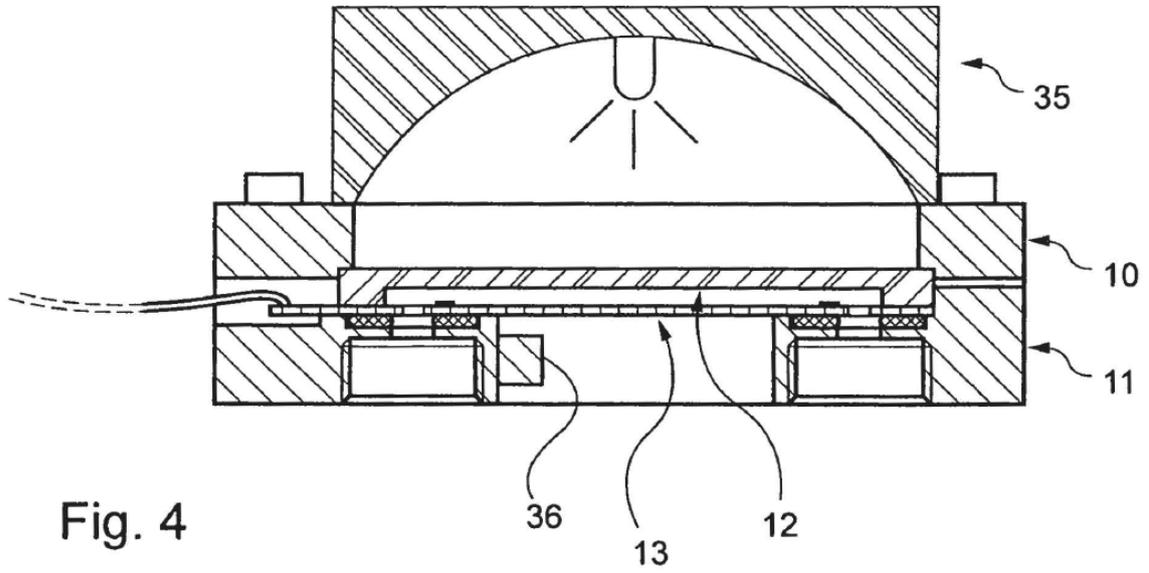
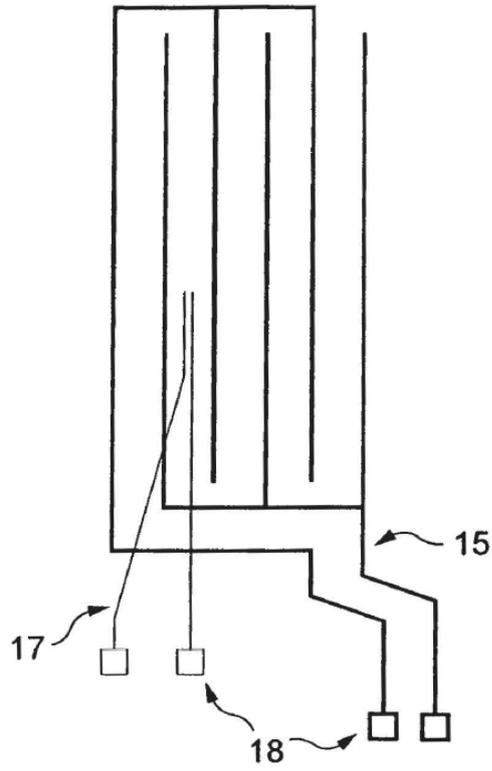


Fig. 4