



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 742 484

61 Int. Cl.:

G01N 33/18 (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 14.04.2014 PCT/EP2014/000993

(87) Fecha y número de publicación internacional: 20.11.2014 WO14183824

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 14.04.2014 E 14721755 (8)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.07.2019 EP 2972301

(54) Título: Dispositivo para medir la conductividad de un líquido para determinar niveles muy bajos de carbono orgánico total (COT) en agua pura y ultrapura

(30) Prioridad:

15.05.2013 EP 13290107

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 14.02.2020

(73) Titular/es:

MERCK PATENT GMBH (100.0%) Frankfurter Strasse 250 64293 Darmstadt , DE

(72) Inventor/es:

RAJAGOPALAN, PASCAL; GAIGNET, YVES y LE NINIVIN GLIPA, CÉLINE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

### **DESCRIPCIÓN**

Dispositivo para medir la conductividad de un líquido para determinar niveles muy bajos de carbono orgánico total (COT) en agua pura y ultrapura

5

La presente invención se refiere, en general, a un dispositivo para medir la conductividad de un líquido o fluido puro o incluso ultrapuro, especialmente agua ultrapura, en particular para dispositivos para medir sustancias orgánicas o carbono orgánico total (COT) en una muestra líquida o fluida.

10 La invención se dirige más particularmente a un dispositivo de este tipo para mediciones en niveles muy bajos de

impurezas (normalmente menos de 500 o incluso 5 ppmm (partes por mil millones) en un fluido o líquido ultrapuro, como un aqua ultrapura, es decir, cuya conductividad es en la práctica inferior a 0,055 µS/cm (es decir, inferior a 0,055 microSiemens por centímetro).

15

La invención también está dirigida a un material para fabricar al menos parte de una célula de medición.

Muchas aplicaciones tecnológicas modernas requieren, para su funcionamiento, un aqua ultrapura, en particular en las industrias guímica, farmacéutica, médica y electrónica.

20 En el aqua teóricamente ultrapura, las dos únicas especies iónicas presentes se originan a partir de la disociación de las moléculas de agua en H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>.

Por consiguiente, a 25 º, la conductividad teórica de una muestra de aqua libre de contaminantes iónicos es igual a  $0.055 \,\mu\text{S/cm}$ , es decir, una resistividad (inversa de la conductividad) igual a 18,2 M $\Omega$ .cm.

25

Esta conductividad se mide aplicando un potencial eléctrico entre dos electrodos de medición sumergidos en la muestra de aqua. Se determina a partir de la tensión y la intensidad de la corriente producida dentro de una cámara de medición de conductividad.

30 Se recuerda, a este respecto, que la conductividad es la medición del fluio de electrones que pasan a través de una sustancia. Es directamente proporcional a la concentración de iones, a la carga que soporta cada uno de estos iones (valencia) y a su movilidad. Esta movilidad depende de la temperatura y, en consecuencia, la medición de la conductividad también depende de la temperatura.

35 Específicamente, uno de los principales problemas en el campo de la medición de la conductividad es que se ve afectada en gran medida por las variaciones de temperatura; cuanto más alta es la temperatura de una muestra. más baja es su resistividad (debido a la movilidad de los iones). Por lo tanto, para garantizar una medición precisa, es necesario compensar la temperatura en la medición de la conductividad. Para este fin, las células de medición de

conductividad generalmente están equipadas con sensores de temperatura de muestra.

40

Un sensor de temperatura, que en la práctica tiene la forma de un termistor, generalmente está concebido para colocarse aguas arriba o aguas abajo de la célula de medición de conductividad o, mejor aún, para colocarse debajo de uno de los electrodos con, opcionalmente, una interfaz de vidrio delgado entre el sensor de temperatura y una cámara que recibe la muestra a medir.

45

- La calibración en un dispositivo de este tipo se ve facilitada por la integración de un termistor que lleva a una mejor precisión de la medición de la temperatura y la conductividad.
- Esta medición de conductividad también se ve afectada por la geometría de la cámara que recibe la muestra.

50

Esto es particularmente importante en el caso del agua ultrapura.

En la práctica, una muestra de aqua teóricamente ultrapura se somete a fotooxidación por medio de rayos ultravioleta (UV), lo que permite medir la cantidad de carbono orgánico presente en el agua a partir de la disminución 55 de la resistividad resultante de la oxidación ultravioleta de las sustancias orgánicas presentes en la muestra de agua sometida a la medición.

Ahora, es preferible que el área superficial (S) de los materiales expuestos a los rayos UV sea lo más pequeña posible para minimizar la lixiviación de los materiales durante el flujo de fluido en la cámara (cuanto más pequeña 60 sea la cantidad de contaminantes, mejor será la medición), pero conservando al mismo tiempo el mayor volumen (V) de muestreo posible para tener un mejor rendimiento y una mejor eficacia. En otras palabras, es preferible tener una relación (S/V) lo más pequeña posible. Paralelamente, cuanto menor sea el volumen de muestra, menor será el tiempo requerido para medir la conductividad (medición directa) del agua ultrapura o de cualquier otro líquido ultrapuro a medir.

65

Por ejemplo, se conoce el documento EP 1 927 849, que describe un dispositivo de medición de conductividad que

comprende una célula de medición compuesta por una ventana que es transparente a los rayos ultravioleta (UV) y provista de una cámara de medición para recibir la muestra líquida a medir, y un sustrato que comprende electrodos que forman una base de la cámara. Por lo tanto, el sustrato tiene una doble función, concretamente, una función de medición (ya que comprende electrodos) y una función hidráulica, ya que comprende agujeros para alimentar y vaciar la cámara de medición. Un diseño de este tipo del sustrato lleva a un precio de alto coste y también a una resistencia mecánica debilitada (especialmente cuando el sustrato es inicialmente fino) debido a la presencia de los agujeros que han tenido que hacerse en el mismo. La presencia de los agujeros también implica dimensiones mínimas que deben respetarse en términos de longitud y anchura para el diseño de la cámara. El diseño de la ventana que comprende la cámara, de manera monobloque, también es difícil, complicado y caro. Además, en un diseño de este tipo, los agujeros para la entrada y salida de fluido en la cámara están enfrentados a los rayos UV que naturalmente penetran en el interior. El volumen de muestreo es, por consiguiente, difícil de determinar debido a la incertidumbre relacionada con los volúmenes irradiados por estos agujeros.

10

55

60

65

Por ejemplo, también se conoce el documento US 6 444 474, que describe un dispositivo de medición de 15 conductividad que permite la oxidación rápida de los compuestos orgánicos presentes en el fluido que contiene hasta 100 ppm (el término "rápido" significa en el presente documento que la reacción dura de aproximadamente 2 a 30 segundos de acuerdo con dicho documento), y también el enjuague del sensor. De acuerdo con ciertas realizaciones, el dispositivo comprende una célula formada por tres partes independientes, concretamente, un sustrato superior transparente a los rayos UV que comprende un electrodo, un sustrato inferior que comprende otro 20 electrodo y un separador que comprende una cavidad, de manera que la cámara se forma de esta manera al ensamblar los tres elementos. La cámara tiene un volumen (V) pequeño (inferior a 30 µl) y un espesor inferior a 150 µm. El dispositivo usa dos electrodos específicos para obtener la fotocatálisis durante la irradiación UV y también está compuesto por materiales que constituyen fuentes de contaminación del fluido (lixiviación), lo que aumenta la conductividad del fluido y, por lo tanto, hace que sea imposible tomar mediciones a niveles muy bajos de 25 ppmm. En virtud de sus dimensiones, la cámara del dispositivo descrito tiene aquí una relación entre el área superficial (S) de los materiales irradiados y su volumen (V) del orden de 14 mm²/µl. Finalmente, también se forman aquieros en el sustrato inferior para alimentar y vaciar la cámara de fluido, dando lugar, entre otros, a al menos algunos de los inconvenientes mencionados anteriormente.

30 La patente de Estados Unidos 6 444 474 B1 divulga un dispositivo para medir la conductividad de un líquido, que comprende una cámara de medición para contener un volumen de muestreo para ser irradiado con rayos UV, medios de medición para medir la conductividad de un líquido en la cámara de medición, una ventana transparente a los rayos UV ubicada entre la cámara de medición y fuente de rayos UV, que cierra herméticamente un primer lado de la cámara de medición. La cámara está formada por un cuerpo, cuyo cuerpo comprende un circuito hidráulico que 35 permite que el líquido sea transportado a la cámara de medición, para medirlo y luego se elimine. La cámara de medición se abre al menos en el primer lado sobre una primera superficie del cuerpo. La ventana transparente a los rayos UV cubre al menos parte de la primera superficie y cierra herméticamente la cámara de medición en el lado de la primera superficie. El cuerpo comprende un canal de entrada para alimentar la cámara de medición con el líquido a medir y un canal de salida para eliminar el líquido medido de la cámara de medición. El canal de entrada y el canal 40 de salida emergen a cada lado más allá de una superficie expuesta a los rayos UV, de manera que solo se irradia el volumen de muestreo contenido en la cámara de medición. El dispositivo comprende además un termistor. Se proporciona una cubierta trasera transparente, a través de la que puede observarse la luz UV.

En consecuencia, un objetivo de la presente invención, concebido más específicamente para el análisis de COT por debajo de 500 ppmm en aguas con una conductividad de entre 0,055 y 1 μS/cm a 25 °C (es decir, aguas puras o incluso ultrapuras), es en general, un dispositivo para resolver al menos parcialmente los inconvenientes mencionados anteriormente, y también conlleva otras ventajas.

De acuerdo con la invención, el objetivo anterior se consigue mediante un dispositivo para medir la conductividad de un líquido de acuerdo con la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes se refieren a diferentes aspectos ventajosos de la invención.

Más precisamente, un objeto de la invención es en primer lugar un dispositivo para medir la conductividad de un líquido, tal como agua pura o ultrapura (que tiene, por ejemplo, una conductividad inferior a 1 μS/cm e inferior a 500 ppmm), que comprende una cámara de medición para contener un volumen de muestreo para ser irradiado con rayos UV, una ventana transparente a los rayos UV ubicada entre la cámara de medición y una fuente de rayos UV, que cierra herméticamente un primer lado de la cámara de medición, caracterizado por que la cámara está formada por un cuerpo, la cámara de medición se abre al menos en el primer lado sobre una primera superficie del cuerpo, la ventana transparente a los rayos UV cubre al menos parte de la primera superficie, cerrando herméticamente la cámara de medición en el lado de la primera superficie, y por que el cuerpo comprende un canal de entrada para alimentar la cámara de medición con el líquido a medir y un canal de salida para eliminar el líquido medido de la cámara de medición, emergiendo el canal de entrada y el canal de salida a cada lado más allá de una superficie expuesta a los rayos UV, de manera que solo se irradia el volumen de muestreo contenido en la cámara de medición.

Un dispositivo de este tipo hace posible medir niveles muy bajos de COT (normalmente por debajo de 500 ppmm y

preferentemente de 5 ppmm) de elementos oxidables convertidos en  $CO_2$  (dióxido de carbono), por irradiación de una fuente de rayos UV (ultravioleta), con una longitud de onda normalmente entre 160 nm y 400 nm (nanómetros), en agua pura e incluso en agua ultrapura (es decir, respectivamente, 1  $\mu$ S/cm y 0,055  $\mu$ S/cm).

- Tal ubicación de los puertos de entrada y salida de agua en la cámara permite reducir una superficie activa de la base de la cámara (que generalmente comprende un sensor), y poder determinar mejor el volumen de muestreo contenido en la cámara ya que los puertos (agujeros) están ahora más allá de la posición orientada a los rayos UV.
- Para reducir aún más el área superficial de la cámara, el dispositivo también está, por ejemplo, libre de electrodos de fotocatálisis.

15

20

30

De acuerdo con una realización, el cuerpo comprende una entrada a la que está conectado por un lado el canal de entrada, y una salida a la que está conectado por un lado el canal de salida, emergiendo el canal de entrada y el canal de salida por el otro lado en la cámara a través de una pared lateral que delimita lateralmente la cámara de medición.

Por lo tanto, dado que los rayos UV están orientados a la base de la cámara, los rayos ya no pueden penetrar en las profundidades de los canales de entrada y salida. Además, los rayos UV generalmente se emiten en paralelo a la pared lateral de la cámara, siendo esta pared, por ejemplo, de forma general de paralelepípedo.

De acuerdo con la invención, la cámara de medición está cerrada en un lado de una segunda superficie del cuerpo a través de una base que forma una parte integral del cuerpo.

Además, el cuerpo también desasocia las funciones asociadas con la presencia de una ventana transparente a los rayos UV, lo que hace posible usar un material que no es transmisivo desde este punto de vista para fabricar el cuerpo.

Esta independencia del cuerpo para formar la cámara también ofrece una mayor latitud de diseño, como se detalla más adelante en esta descripción.

Para mejorar el flujo, especialmente al minimizar la aparición potencial de burbujas, por ejemplo, el canal de entrada y el canal de salida comprenden cada uno al menos una porción que emerge en la cámara paralela a la ventana.

Para mejorar también el enjuague del dispositivo, y especialmente de la cámara de medición, la forma de la cámara y la circulación del fluido deben diseñarse de modo que se eviten las zonas residuales, en las que el fluido podría estancarse o bloquearse, dando lugar, por ejemplo, a pérdidas de presión. La circulación del fluido es muy importante, no solo para evitar que las burbujas queden atrapadas durante las reacciones de oxidación, sino también para facilitar el enjuague de la célula antes de la oxidación.

- 40 Para superar al menos parcialmente estos inconvenientes, una entrada y una salida en la cámara son paralelas o incluso tangenciales al sensor (los electrodos), lo que facilita la eliminación de burbujas y promueve el enjuague, y preferentemente, durante su uso, la célula se sitúa verticalmente, es decir, de tal manera que la entrada de fluido en la cámara se sitúa en la parte inferior y la salida del fluido de la cámara se sitúa en la parte superior.
- 45 Si esto falla, es preferible que los electrodos estén ubicados debajo de la ventana para garantizar que los electrodos estén correctamente sumergidos en la muestra para realizar las mediciones.

De acuerdo con ciertas disposiciones particulares, una porción del canal de entrada y una porción del canal de salida emergen en la cámara paralelas a la ventana y cada una está formada en el cuerpo por una acanaladura ahuecada en la parte de la primera superficie cubierta con la ventana transparente a los rayos UV.

Esto permite, por ejemplo, una preparación más sencilla del cuerpo, especialmente para la producción de tuberías, y durante su uso permite que el circuito hidráulico, especialmente las tuberías, se limpie más fácilmente.

Además, de acuerdo con un diseño particular del dispositivo, se evita cualquier zona que promueva pérdidas de presión durante el enjuague, y para hacer esto, por ejemplo, al menos uno de entre el canal de entrada y el canal de salida tiene una curva redondeada. Se evita la existencia de un ángulo agudo y/o de una zona con un caudal bajo. Dicha configuración minimiza la turbulencia del flujo y proporciona el mayor flujo laminar posible, especialmente cuando los canales comprenden una desviación. Esto también puede promoverse, independientemente o en combinación, por esquinas redondeadas o achaflanadas de la pared lateral de la cámara de medición que tiene, por ejemplo, una forma general rectangular.

De acuerdo con otra realización de la invención, la primera superficie del cuerpo comprende un rebaje delimitado por un contorno que rodea la cámara de medición, para colocar la ventana transparente a los rayos UV, y el rebaje se ahueca en el cuerpo y tiene un tamaño ajustado a la ventana para alojarlo en la misma.

Además, es ventajoso para el sustrato soportar las funciones de medición y conexión eléctrica, por ejemplo, por medio de una cinta eléctrica, también denominada en el presente documento "FPC" (por sus siglas en inglés, flexible printed circuit board, placa de circuito impreso flexible) soldada sobre el mismo. Todo el ensamblaje se simplifica desde un punto de vista mecánico. Para este fin, de acuerdo con una realización, la segunda superficie del cuerpo comprende un hueco para pasar una FPC soldada sobre el sustrato.

El dispositivo también comprende, por ejemplo, una caja con dos partes en la que se aloja la célula (es decir, el ensamblaje formado por la ventana, el cuerpo y el sustrato), y medios para el ensamblaje sosteniendo las dos partes juntas, que son capaces de garantizar la estanqueidad de la célula de medición de conductividad.

Una parte superior forma, por ejemplo, un soporte para sostener una lámpara de rayos UV y una parte inferior forma, por ejemplo, una base de montaje. El soporte para la lámpara de rayos UV, es decir, la parte superior de la caja, permite, por ejemplo, ensamblar el conjunto de componentes mecánicos más rápida y fácilmente, y permite establecer una alineación precisa de estos elementos.

15

10

El cuerpo también hace posible proteger las juntas tóricas que están presentes, por ejemplo, alrededor de la entrada y salida de fluido del cuerpo y otros elementos. Específicamente, por ejemplo en el dispositivo descrito en el documento EP 1 927 849 mencionado anteriormente, las juntas tóricas estaban directamente expuestas a los rayos UV, lo que provocaba un envejecimiento rápido o incluso prematuro de los elementos irradiados.

20

Además, por medio de la presente invención, el volumen de muestra es fácilmente reproducible. Por otra parte, los volúmenes que pueden lograrse se vincularon de antemano al tamaño del sustrato, que comprendía dos orificios para hacer circular el fluido en la cámara. La presencia de estos orificios en el sustrato, cuya área superficial se sumó a la de los sensores de conductividad y temperatura, constituyó un factor limitante para la producción de cámaras de pequeño tamaño.

25

El ensamblaje de los elementos de la célula también comprende, por ejemplo, sellos para mejorar la estanqueidad del ensamblaje. Un valor de baja presión, obtenido apretando entre las dos partes de la caja, es entonces suficiente para mantener los elementos juntos a fin de garantizar la estanqueidad. Por lo tanto, no hay necesidad de unir los elementos entre sí, lo que hace posible, especialmente, eliminar los contaminantes orgánicos que se originan en un adhesivo y que dan lugar a errores de medición en el caso de la medición de COT.

30

Por ejemplo, el dispositivo comprende un medio para medir la temperatura en la cámara de medición. El medio de medición de temperatura es un termistor.

35

De acuerdo con la invención, el termistor está aloiado en un electrodo de medición.

40

De acuerdo con la invención, el electrodo de medición que comprende el termistor se introduce en la cámara de medición a través de un orificio formado lateralmente en el cuerpo. Por lo tanto, el electrodo se sitúa a través de la corriente de fluido; cruza el flujo, si es posible ortogonalmente, para asegurar su inmersión en la muestra.

Con respecto a las fuentes de contaminación, las partículas que se originan a partir de los diversos materiales constituyentes de la célula y en contacto con el fluido a medir son extremadamente críticas para las mediciones de contenidos muy bajos (es decir, de 1 a 10 ppmm, por ejemplo).

45

Se realizaron estudios y pruebas en cuerpos hechos de diversos materiales y se resumen en la siguiente tabla:

Material constituyente del cuerpo	Lixiviación de la base	e con agua ultrapura.	Proceso de fabricación
	ppmm/min	μS/cm/min	
Silicona	200	0,988	
PTFE (teflón)	5	0,1187	Moldeo por inyección
Alúmina anodizada	0,9	0,064	Mecanizado
Acero inoxidable 316	1,3	0,069	Mecanizado
Cerámica mecanizable (MACOR®)	<0,3	<0,058	Mecanizado
Cerámica (con un 1 % de	0,6	0,061	Moldeo por inyección
aglomerante eliminado durante el			
proceso de cocción)			

Todos los porcentajes relacionados con las composiciones se dan aquí como porcentajes en masa.

50

Como resultado de ello, un cuerpo hecho de cerámica, y en particular de cerámica a base de óxido de aluminio, demostró ser particularmente eficaz para reducir notablemente el contenido de contaminantes en el fluido.

Preferentemente, el cuerpo está hecho de cerámica que comprende al menos un 16 % de alúmina.

## ES 2 742 484 T3

Por ejemplo, el cuerpo está hecho de cerámica (con un 1 % de aglomerante eliminado durante el proceso de cocción de la cerámica), por ejemplo, mediante moldeo por inyección, mecanizado en verde o mecanizado. Cuando se sometió a lixiviación con agua ultrapura, produjo una contaminación de 0,6 ppmm/minuto y una variación de conductividad de 0,061  $\mu$ S/cm/minuto.

Por ejemplo, la cerámica del cuerpo es una vitrocerámica mecanizable.

De acuerdo con un ejemplo de cerámica obtenida mediante mecanizado en verde, el cuerpo está compuesto por una cerámica que comprende al menos un 99 % de alúmina, o incluso un 100 % de alúmina, más o menos algunas impurezas. Dado que tal material se obtiene, por ejemplo, mediante mecanizado en verde, el material de partida comprende un aglutinante (aproximadamente un 1 % en peso) consumido durante el proceso de cocción (después de la inyección en un molde).

El mecanizado en verde se aplica normalmente a la cerámica antes de la cocción (estado no cocido). En esta etapa, el material es todavía relativamente blando (calcáreo) y puede contener ciertos aditivos.

De acuerdo con una realización particularmente ventajosa, un cuerpo que demostró ser particularmente eficiente es uno hecho de cerámica mecanizable, que tiene, por ejemplo, una composición del tipo:

- 20 46 % de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>)
  - 17 % de magnesia (MgO)
  - 16 % de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
  - 10 % de óxido de potasio (K<sub>2</sub>O)
  - 7 % de óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- 25 4 % flúor (F)

40

45

50

55

60

5

Este produjo, por su parte, una contaminación inferior a 0,3 ppmm/minuto y una variación de conductividad inferior a 0,058 µS/cm/min.

30 Un ejemplo de una cerámica mecanizable de este tipo es MACOR®.

El uso de tales materiales permite de este modo una mejor resistencia a la lixiviación inducida por los flujos de fluido.

Por lo tanto, de acuerdo con una realización concebible, el cuerpo está hecho de cerámica moldeada por inyección.

O, de acuerdo con otra realización preferida, el cuerpo está hecho de MACOR®.

Independientemente de la configuración de la célula, es particularmente ventajoso hacer que el cuerpo de cerámica contenga al menos un 16 % de alúmina, y preferentemente de MACOR® para minimizar las posibles fuentes de contaminación.

Este es, por lo tanto, un aspecto novedoso per se de la presente invención.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto, se propone un dispositivo para medir la conductividad de un líquido, que comprende una ventana transparente a los rayos UV y una cámara de medición formada al menos parcialmente por un separador, estando el separador hecho de cerámica que comprende al menos un 16 % de alúmina, por ejemplo, de cerámica moldeada por inyección o mecanizable, y preferentemente de MACOR®.

De acuerdo con un ejemplo de realización, el separador es un cuerpo como se ha descrito anteriormente, o un separador como se describe en el documento US 6 444 474.

De acuerdo con otro aspecto, la cámara también puede estar hecha de un metal noble (titanio (Ti), oro (Au) o platino (Pt), por ejemplo). Sin embargo, por el costo del material, es industrialmente difícil imaginar hacer un cuerpo de metal noble sólido. La metalización que comienza con una pieza mecanizada de un metal más estándar, por ejemplo, acero inoxidable, es, por otro lado, mucho más económica. Este es un caso, por ejemplo, de un proceso de metalización al vacío (pulverización). Por lo tanto, es posible mecanizar una pieza, por ejemplo, hecha de acero inoxidable, y después recubrir su superficie con una selección de los siguientes materiales, que se dan como ejemplos:

- metales nobles: Pt, Ti, Au;
- óxidos de metales nobles: TiO<sub>2</sub>;
  - o aleaciones de los mismos: TiO<sub>2</sub>-Pt...

Los depósitos se producen, por ejemplo, mediante pulverización catódica con magnetrón. La pieza a recubrir se coloca opcionalmente en un movimiento de rotación planetario para optimizar la uniformidad del recubrimiento.

Además, antes de la deposición, puede realizarse una fase de activación de plasma para mejorar la adhesión del recubrimiento.

- 5 Este mismo proceso de metalización al vacío también puede realizarse en los diferentes sellos en contacto con el agua. El sello conserva entonces sus propiedades de elasticidad y compresión. De este modo se forma una red de fisuras de metal en la superficie del sello cuando se obtiene. Por lo tanto, el nivel de lixiviación durante la irradiación de UV puede reducirse aún más en la cámara.
- Además, como se ha mencionado anteriormente, en el caso de la solicitud en consideración, la presente invención permite optimizar la cámara de medición de COT en relación con el volumen y el espesor de la capa de líquido, de modo que hacen posible garantizar una fotooxidación con UV eficaz dentro de un tiempo razonable para evitar cambios de medición debidos a variaciones sustanciales en la temperatura de la muestra y debidos a las extracciones de material orgánico que se origina en los materiales durante el tiempo de fotooxidación.

- Independientemente del material, otro parámetro para reducir la oxidación de los materiales que constituyen la célula es minimizar la relación (S/V) entre el área superficial (S) de los materiales expuestos a los rayos UV y el volumen (V) de la muestra medida.
- Como se ha explicado anteriormente, es preferible minimizar el área superficial de los materiales expuestos para minimizar la lixiviación. Al desarrollar un dispositivo como se ha descrito anteriormente, es posible limitar el área superficial activa de la cámara que comprende el sensor (que consiste, por ejemplo, en un sustrato, opcionalmente con una FPC, o en electrodos individuales; esta área superficial generalmente corresponde al área superficial de la parte inferior de la cámara de medición), preferentemente libre de electrodos de fotocatálisis, colocando los puertos de entrada y salida de fluido paralelos al sensor (y/o a la ventana), es decir, más generalmente fuera de la superficie activa, de la parte inferior, y maximizar el volumen de muestreo en función del espesor del fluido (este espesor está limitado por la absorción de los rayos UV como se describe posteriormente con referencia a la figura 13).
- Por lo tanto, es posible miniaturizar la célula manteniendo al mismo tiempo este límite de relación (S/V) inferior a (o igual a) 2 mm²/µl y manteniendo un espesor de líquido fácilmente fotooxidable y un volumen razonable y, por lo tanto, pudiendo medir valores bajos de COT (menos de 5 ppmm) en un tiempo de fotooxidación inferior a 3 minutos.
- Un dispositivo como el descrito anteriormente permite una mayor latitud de diseño. Específicamente, debido al hecho de que en los dispositivos conocidos, el sustrato se perforó, existían las dimensiones del sustrato y, en consecuencia, existían las dimensiones de la cámara, por debajo de las cuales el sustrato era demasiado frágil, o incluso muy difícil o imposible de hacer. Evitar perforar el sustrato permite, por lo tanto, hacer células de una escala mucho menor.
- Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la invención, el área superficial expuesta es de 430 mm² en total para un volumen de muestreo de 390 μl. La relación entre el área superficial del material y el volumen de muestreo es, por lo tanto, de 1,1 mm²/μl, en oposición a al menos 13,6 mm²/μl para cámaras de acuerdo con documento US 6 444 474. Una célula de acuerdo con una realización de la presente invención permite entonces reducir en un factor de 10 el contenido de partículas residuales debido a la lixiviación.
- La cámara de medición de un dispositivo, de acuerdo con una realización particularmente ventajosa de la invención, tiene así una relación (S/V) menor o igual a 2 mm²/µl, donde (S) es el área superficial del material irradiado, y (V) es el volumen de muestra de fluido, por ejemplo 1,1 mm²/µl. Tales valores no eran alcanzables previamente debido a restricciones vinculadas a los diseños de los dispositivos de la técnica anterior.
- Tales relaciones se obtienen, por ejemplo, con una altura de cámara inferior a 4 mm para que la muestra contenida en su totalidad reciba al menos el 60 % de los rayos UV, es decir, para conservar suficiente poder de irradiación, y para hacerlo minimizando el área superficial, lo que es posible mediante la ausencia de agujeros y de electrodos de fotocatálisis.
- Por ejemplo, la cámara de medición tiene un espesor (e) de entre 0,5 mm y 4 mm.
  - De acuerdo con un ejemplo de realización, la cámara de medición tiene un volumen (V) mayor o igual a 100  $\mu$ l, o incluso preferentemente mayor o igual a 400  $\mu$ l.
- De acuerdo con un ejemplo de realización, la cámara de medición tiene un área superficial (S) de material irradiado menor o igual a 600 mm².
- Un bajo espesor de líquido a medir maximiza la irradiación con rayos UV y la colocación de los sensores (principalmente los electrodos de medición) no bloquea las radiaciones. Esto permite una oxidación rápida y completa de los compuestos orgánicos.

### ES 2 742 484 T3

Los tiempos de enjuague y medición se reducen y pueden sincronizarse fácilmente con un dispositivo de referencia.

Finalmente, la calidad de medición de conductividad correctamente compensada por temperatura durante la calibración para diferentes contenidos de partículas orgánicas permite una mejor calibración y una mayor precisión del valor de COT asociado medido posteriormente.

Un dispositivo de acuerdo con la invención permite así reducir los residuos de lixiviación hasta que se alcanza una variación de conductividad de 0,0055 µS/cm/minuto, lo que significa, en otras palabras, hasta mil veces menos contaminantes que en dispositivos de la técnica anterior en idénticas condiciones.

10

La presente invención también se dirige al uso de un dispositivo como se ha descrito anteriormente, en el que el dispositivo se coloca de tal manera que un flujo de líquido en la cámara de medición es vertical y ascendente, emergiendo el canal de entrada en la cámara debajo del canal de salida. El montaje vertical de la célula con la salida hacia la parte superior permite facilitar el enjuague y la desgasificación.

15

20

50

55

65

Finalmente, la presente invención se dirige a un sistema de purificación de agua, que comprende un dispositivo como el descrito anteriormente, fijándose el dispositivo en una tarjeta electrónica de manera que el canal de entrada emerge en la cámara debajo del canal de salida de manera que un flujo de fluido en la cámara de medición es vertical y ascendente, el canal de entrada y el canal de salida tienen cada uno al menos una porción en la continuación del otro, las porciones emergen enfrentadas en la cámara de medición.

Dicho sistema es, por ejemplo, un sistema para producir y purificar agua (por ejemplo, el producto comercial Milli-Q (marca registrada)) o un sistema de circuito para distribuir agua purificada.

- 25 Por ejemplo, también tiene las siguientes ventajas:
  - permite detectar bajos contenidos de COT en agua pura o ultrapura, y con mejor precisión,
  - tiene una dispersión de medición más estrecha,
  - los valores de COT medidos están más cerca de las referencias microelectrónicas que otros dispositivos,
- 30 tiene un bajo coste de diseño (no requiere ningún mecanizado por cavidad o extrusión),
  - la célula es compacta,
  - la fase de enjuague es más rápida.
  - la fase de oxidación es más rápida.
- La invención se entenderá claramente y las ventajas de la misma surgirán más claramente al leer la descripción detallada que sigue, con referencia a los dibujos adjuntos (cuyas escalas no son representativas), que se dan como ilustraciones sin ninguna limitación, en las que:
  - la figura 1 representa diversas vistas de un dispositivo fuera del alcance de la invención,
- 40 la figura 2 es una vista despiezada de un dispositivo fuera del alcance de la invención,
  - la figura 3 es una vista en transparencia de una base de montaje de un dispositivo fuera del alcance de la invención.
  - la figura 4 muestra un cuerpo visto desde arriba fuera del alcance de la presente invención,
  - la figura 5 ilustra el cuerpo de la figura 4 visto desde abajo,
- la figura 6 muestra una vista superior de un ensamblaje de un cuerpo de acuerdo con las figuras 4 y 5, de un sustrato que comprende electrodos impresos y de una base de montaje fuera del alcance de la invención.
  - la figura 7 muestra un cuerpo visto desde arriba fuera del alcance de la presente invención,
  - la figura 8 muestra el cuerpo de la figura 7 visto desde abajo,
  - la figura 9 muestra un cuerpo visto desde arriba de acuerdo con un ejemplo de realización de la presente invención,
  - la figura 10 detalla un electrodo que comprende un termistor que puede, por ejemplo, insertarse en el cuerpo de la figura 9.
  - la figura 11 es un ejemplo de un sustrato sobremoldeado en dos electrodos como se muestra en la figura 10,
  - la figura 12 es una tabla que recopila los tamaños y características de las cámaras de medición descritas en la patente de Estados Unidos 6 444 474 y de acuerdo con dos ejemplos de realización de la presente invención,
  - la figura 13 demuestra la absorción de radiación en una capa de agua en función de la profundidad.
  - la figura 14 muestra curvas de extracción en función del tiempo para evaluar el rendimiento de un dispositivo de acuerdo con un ejemplo de realización de la presente invención.
- Debe señalarse a este respecto que la descripción que sigue es la de realizaciones preferidas, que se dan como ejemplos no limitativos.
  - Con referencia a las figuras 1 y 2, un dispositivo 1 para medir la conductividad de un líquido ultrapuro, por ejemplo, de agua ultrapura, comprende una caja 10 hecha de dos partes 10a, 10b. Una parte inferior de la caja 10 del dispositivo 1 constituye una base de montaje 10a a la que está conectada una electroválvula 6, y una parte superior

de la caja 10 constituye principalmente un soporte 10b para una fuente de rayos UV, en el presente caso una lámpara de rayos UV 5, por medio de una carcasa 100 (visible en la figura 2), presente en el soporte 10b y concebida para alojar en su interior la lámpara 5.

- 5 Entre las dos partes 10a, 10b están alojadas una ventana transparente a los rayos UV 2 y un cuerpo 4 que comprende una cámara de medición 400 con una base que tiene aquí una forma general de rectángulo paralelepípedo. De este modo, la ventana 2 y la cámara 400 con su base constituyen aquí la célula de medición de conductividad. Más adelante se describe que es una parte integral 421 del cuerpo 4.
- Para tomar una medición, el líquido a analizar se transporta a través de una manguera de entrada 105 de líquido. Esta manguera se conecta por un lado a un circuito hidráulico de un sistema de purificación del agua a analizar (no mostrado), y por el otro lado a una entrada 106 de la base de montaje 10a. Como se muestra en la figura 3, la base de montaje 10a comprende una primera tubería 107 que conecta la entrada 106 a un primer orificio 108, que está situado frente a una entrada 403 del cuerpo 4 (visible, por ejemplo, en la figura 5) cuando el dispositivo 1 está ensamblado.

Para eliminar el fluido, la base de montaje 10a del dispositivo 1 tiene un segundo orificio 109 (véase la figura 3), que está situado frente a una salida 405 del cuerpo 4 (véase la figura 5) cuando el dispositivo 1 está ensamblado. Una segunda tubería 110 conecta el segundo orificio 109 a una entrada de electroválvula 111 a la que está conectada la electroválvula 6 por un lado. Después de pasar a través de la electroválvula 6, conectada por otro lado a una salida de electroválvula 112 formada en la base de montaje 10a, una tercera tubería 113 conecta la salida de electroválvula 112 a una salida 114 del dispositivo 1. De este modo, una manguera de salida 115 de líquido se conecta por un lado, a un depósito de líquido ultrapuro medido (no mostrado), y por otro lado a la salida 114 de la base de montaje 10a.

El líquido transita así a través de la manguera de entrada 105, de la primera tubería 107 y luego de un canal de entrada 404 del cuerpo 4 antes de llegar a la cámara 400 en la que se realiza la medición.

25

45

50

55

60

Una vez que se ha tomado la medición, por ejemplo, por medio de los electrodos 30, se elimina el líquido a través de un canal de salida 406 del cuerpo 4, pasa a través de la segunda tubería 110, a través de la electroválvula 6 (saliendo de la base de montaje 10a a través de la entrada de electroválvula 111, y entrando de nuevo a través de la salida de electroválvula 112), y posteriormente a través de la tercera tubería 113, y finalmente se transporta a un desagüe o a la entrada del sistema de purificación de agua para reciclarlo, mediante la manguera de salida 115.

La base de montaje 10a tiene, en un lado opuesto a la electroválvula 6, un tope 11 que sirve, por ejemplo, como un elemento de seguridad para ensamblar el dispositivo 1 y facilitar la colocación del cuerpo 4 en la base de montaje 10a, especialmente para garantizar que la entrada 403 y la salida 405 están en efecto enfrentadas a los orificios 108 y 109.

40 La ventana 2 es aquí una simple placa rectangular transparente a los rayos UV hecha, por ejemplo, de vidrio de sílice.

De acuerdo con ejemplos fuera del alcance de la invención de las figuras 1 a 8 y 11, especialmente, la cámara de medición 400 formada en el cuerpo 4 tiene una base formada por un sustrato 3, de manera que la ventana 2 y el sustrato 3 están a cada lado de un cuerpo 4.

De acuerdo con un ejemplo del sustrato, que se muestra, por ejemplo, en las figuras 2 y 6, dos electrodos de medición 30 están grabados en una parte 302 de una cara 300 del sustrato 3, referida de aquí en adelante como la zona de trabajo 302 concebida para estar en contacto con el líquido presente en la cámara de medición 400 formada en el cuerpo 4. En el presente ejemplo, el sustrato 3 tiene una forma general rectangular y, por ejemplo, también está hecho de vidrio de sílice. Además de los electrodos 30, el sustrato 3 puede soportar, por ejemplo, un sensor de temperatura 33 u otros elementos electrónicos que son necesarios y comunes en este tipo de dispositivo, por ejemplo, un microcontrolador, que no se describirá con más detalle en el presente documento, ya que es familiar para una persona experta en la materia. Además, una FPC (placa de circuito impreso flexible) 301 se suelda sobre el sustrato 3, en el presente caso sobre la cara 300 del sustrato 3, y preferentemente sobre una parte 303 diferente de la parte 302 que porta los electrodos 30. Cualquier contacto eléctrico necesario se coloca preferentemente en la parte 303 de la base 300 o en la parte posterior del sustrato 3 para protegerlo contra cualquier contacto con el líquido presente en la cámara 400. Preferentemente, la zona de trabajo 302 de la cara 300 comprende solo los electrodos 30, o incluso opcionalmente el sensor de temperatura 33, por ejemplo un termistor. En el presente ejemplo, las partes 302 y 303 están yuxtapuestas a lo largo de una longitud del sustrato 3, es decir, en una dirección longitudinal.

Es más ergonómico para la configuración del dispositivo 1 poder tener tanto la manguera de entrada 105 de líquido como la manguera de salida 115, y el FPC en el mismo lado. E, independientemente de la realización del cuerpo 4, también es más práctico que la entrada 403 se coloque hacia la electroválvula 6 y que la salida 405 se coloque hacia la lámpara 5 debido a los pesos de la electroválvula 6 y de la lámpara 5, especialmente cuando el dispositivo 1 está

colocado verticalmente.

En el ejemplo del sustrato 3 como se muestra en la figura 11, fuera del alcance de la invención, el sustrato 3 consiste principalmente en una placa de cerámica o de silicio en la que se mecaniza, por ejemplo, al menos un rebaje de electrodo. El sustrato 3 comprende aquí dos electrodos de cabeza a cola 30, al menos uno de los cuales comprende preferentemente un termistor 33', como se muestra en la figura 10. Por lo tanto, el sustrato 3 de acuerdo con la figura 11 se forma a partir de la zona de trabajo 302.

Dicho electrodo 30 está compuesto, por ejemplo, por un cuerpo 31 eléctricamente conductor, que es térmicamente conductor si el electrodo comprende un termistor de acuerdo con la invención (por ejemplo, hecho de titanio, recubierto opcionalmente con platino u oro) al cual está conectado un cable 35 para recuperar la medición, por ejemplo, para la conexión a un ordenador (no mostrado). Cuando sea apropiado, un electrodo 30 comprende un termistor 33' sumergido en un aglomerante conductor de calor que llena un espacio 32, y también conectado a un sistema de recuperación de medición a través de un cable de conexión 34 (por ejemplo, para la conexión a un ordenador, no mostrado). El electrodo también puede comprender cualquier otro cableado necesario, por ejemplo, para conexión a tierra o similar.

Dos electrodos tienen, por ejemplo, una de las siguientes configuraciones:

Longitud de un electrodo (mm)	Diámetro (mm)	Distancia entre dos electrodos (mm)
18	1,2	1
18	1,2	0,5
28	1,2	1
28	1,2	0,5
18	2	1
18	2	0,5
28	2	0,5

20

10

15

El cuerpo 4 comprende un circuito hidráulico que permite que el fluido se transporte a la cámara de medición 400, para ser analizado y luego eliminado. Tiene una forma general de rectángulo paralelepípedo, y está hecho preferentemente de cerámica basada en al menos un 16 % de alúmina, y preferentemente vitrocerámica, de cerámica inyectada o de cerámica mecanizable, o, por ejemplo, de MACOR®, como se ha explicado anteriormente.

25

El cuerpo hidráulico 4 tiene principalmente una primera superficie 401, contra al menos una parte de la cual está colocada la ventana 2, y una segunda superficie 402 que comprende la base de la cámara 400. En el ejemplo de las figuras 2 y 3 a 8, por ejemplo, la base de la cámara 400 está formada por el sustrato 3, que se coloca entonces contra una parte de la segunda superficie 402. De acuerdo con el presente ejemplo, la segunda superficie 402 es opuesta y paralela a la primera superficie 401.

30

De acuerdo con este ejemplo, fuera del alcance de la invención, la cámara 400 se forma pasando a través del cuerpo 4 de manera que emerge en un lado en la primera superficie 401 del cuerpo 4 y en el otro lado en la segunda superficie 402 del cuerpo 4 Se forma en el núcleo, en el cuerpo 4, pero es, por ejemplo, posiblemente excéntrica para el paso de una FPC, como se detalla a continuación.

35

40

Por lo tanto, el dispositivo 1 tiene una disposición, fuera del alcance de la invención, de manera que el sustrato 3 se coloca contra una parte de la segunda superficie 402 del cuerpo 4, entre el cuerpo 4 y la base de montaje 10a. Por lo tanto, aquí se considera que la segunda superficie 402 es una superficie inferior del cuerpo 4. La ventana 2, en sí misma, está ubicada entre el soporte 10b de la lámpara 5 y el cuerpo 4, contra al menos una parte de la primera superficie 401 del cuerpo 4. Por lo tanto, aquí se considera que la primera superficie 401 es una superficie superior.

45

No hace falta decir que los términos "inferior", "superior", "primero" y "segundo" son arbitrarios y se usan en el presente documento simplemente por razones de claridad con referencia a las figuras.

Más precisamente, la ventana 2 está situada de manera que esté enfrentada a la cámara 400 y a una abertura 100 (no visible en las figuras) para alojar la lámpara 5 permitiendo que la irradiación se enfoque en una muestra líquida contenida en la cámara 400. De manera similar, el sustrato 3 está situado contra una parte de la segunda superficie 402, de manera que los electrodos 30 presentes en la zona de trabajo 302 estén enfrentados a la cámara 400.

50

Por lo tanto, la ventana transparente a los rayos UV 2 cubre al menos una parte de la primera superficie 401 cerrando la cámara 400 en el lado de la primera superficie 401, y el sustrato 3 cubre una parte de la segunda superficie 402 cerrando la cámara 400 en el lado de la segunda superficie 402.

55

Para la circulación del fluido, el cuerpo 4 comprende una entrada 403 para alimentar a la cámara 400 con el líquido a

medir y una salida 405 para eliminar el líquido una vez medido, la entrada 403 y la salida 405 están ubicadas fuera de la parte de la segunda superficie 402 cubierta por el sustrato 3. Esto permite, entre otras cosas, evitar cualquier mecanizado o perforación del sustrato 3 para la circulación del fluido en el dispositivo 1. La ausencia de agujeros en la zona de trabajo 302 del sustrato 3 también hace posible reducir la superficie de esta zona de trabajo, que es la superficie expuesta a los rayos UV. Esta reducción también se ve facilitada por la ausencia de electrodos de fotooxidación que ocasionalmente se suman a los electrodos de medición 30.

En el presente ejemplo fuera del alcance de la invención, la entrada 403 y la salida 405 están formadas en la segunda superficie 402 fuera de una zona de colocación del sustrato 3, o de tal manera que es posible colocar el sustrato 3 contra la segunda superficie 402 con la zona de trabajo 302 enfrentada hacia la cámara 400 sin que el sustrato 3 obstruya la entrada 403 o la salida 405.

10

15

20

25

35

40

45

50

55

60

En el cuerpo 4, un canal de entrada 404 está conectado a la entrada 403, y un canal de salida 406 está conectado a la salida 405, el canal de entrada 404 y el canal de salida 406 emergen ambos en la cámara 400, respectivamente en los puertos 407 y 408 formados en una pared lateral 40 de la cámara 400, como se ilustra en las figuras 4, 7 y 9. Se observa, por ejemplo, en las figuras 4 y 7, que el canal de salida 406 es más largo aquí que el canal de entrada 404, que está vinculado a la excentricidad de la cámara 400 mencionada anteriormente. Específicamente, como se muestra en las figuras 5 y 8, la segunda superficie 402 tiene varios rebajes 409, 411, que sirven especialmente para colocar el sustrato 3 que comprende una FPC. Un rebaje 409, delimitado por un contorno 410 que rodea la cámara 400, hace posible colocar el sustrato 3 en el mismo, de manera que la zona de trabajo 302 que comprende los electrodos 30 esté enfrentada a la cámara 400. También está ahuecado en el cuerpo 4 y, aquí, tiene un tamaño ajustado al menos a una parte del sustrato 3 para alojar en el mismo el sustrato 3 para que la zona de trabajo 302 de la cara 300 se coloque lo más centrada posible en relación con la cámara 400. El contorno 410 podría, sin embargo, tener cualquier forma, siempre que permita la colocación del sustrato 3 con su zona de trabajo 302 enfrentada a la cámara 400. Se forma otro rebaje en un hueco 411 que se interseca con el rebaje 409 para pasar la FPC 301 soldada al sustrato 3. En el presente ejemplo fuera del alcance de la invención, dado que la FPC 301 está soldada al sustrato 3 a través de la parte 303 de la cara 300, y dado que la zona de trabajo 302 de la cara 300 que comprende los electrodos está enfrentada a la cámara 400, es preferible que el hueco 411 tenga una profundidad mayor que el rebaje 409 destinado al sustrato. Mediante esta disposición del sustrato 3, el canal de salida 406 es más largo que el canal de entrada 404 para conectar la cámara 400 a la salida 405, cubriendo la parte 303 de la cara 300 del sustrato 3. No hace falta decir, que pueden contemplarse otras configuraciones, por ejemplo, revertir esta asimetría para que la parte 303 esté ubicada en la entrada 403, por ejemplo, o alternativamente para que la parte 303 ya no esté ubicada en una continuación longitudinal de la zona de trabajo 302 pero esté, por ejemplo, yuxtapuesta a lo largo de una anchura del sustrato. Sin embargo, la configuración actual tiene, por ejemplo, la ventaja de permitir pasar la FPC 301 fuera del dispositivo 1, sin obstaculizar el ensamblaje o la estanqueidad del ensamblaje.

Por lo tanto, en el presente ejemplo fuera del alcance de la invención, el hueco 411 está formado entre dos orificios pasantes 412a y 412b del cuerpo hidráulico 4 a través de los que pasan, respectivamente, los elementos de fijación 101a y 101b, para mantener unidas las dos partes 10a y 10b de la caja 10 del dispositivo 1.

En este ejemplo, se prevén seis elementos de fijación 101 (a a f), que son, por ejemplo, tornillos, pero su número es obviamente variable. Cada uno de ellos pasa a través de un agujero 102 hecho en el soporte 10b, de uno de los orificios 412 (a a f) del cuerpo 4, y se fijan en los agujeros 103 de la base de montaje 10a, por ejemplo, atornillándolos. La ventana 2, el cuerpo 4 y el sustrato 3 están así ligeramente comprimidos entre el soporte 10b y la base de montaje 10a para garantizar la estangueidad, que opcionalmente se refuerza con varios sellos.

En el ejemplo de implementación de las figuras 7 y 8, el cuerpo 4 tiene una forma que puede minimizar especialmente la cantidad de material requerido para producirlo. Solo los agujeros 412b y 412e están completos, los otros se han truncado.

Para reforzar la estanqueidad, por ejemplo, el cuerpo 4 tiene opcionalmente un refuerzo 413 alrededor de la entrada 403 y un refuerzo 414 alrededor de la salida 405 que están concebidos, por ejemplo, cada uno para recibir una junta tórica 104a, 104b (que son visibles, por ejemplo, en la figura 2) como se muestra en el ejemplo de implementación de la figura 5, mientras que el de la figura 8 no tiene ninguno.

El rebaje 409, que está fuera del alcance de la invención, está concebido para recibir al menos una parte del sustrato 3, también comprende, por ejemplo, una acanaladura 415, que rodea la cámara 400, para recibir en ella un sello (no mostrado) que refuerza la estanqueidad y especialmente el aislamiento de la zona de trabajo 302 de la parte 303 del sustrato 3, por ejemplo.

De manera similar, con referencia al ejemplo fuera del alcance de la invención de la figura 4, la primera superficie 401 comprende un rebaje 416, delimitado por un contorno 417 que rodea la cámara 400, concebido para recibir la ventana 2. Aquí, el rebaje 416 está ahuecado hacia fuera y tiene una forma general rectangular. Opcionalmente comprende cerca de cada una de sus esquinas un refuerzo 418 formado por un saliente, que aquí tiene una forma redondeada, en el contorno 417. Los refuerzos 418 permiten, por ejemplo, pasar una herramienta o

un dedo a su través para sacar la ventana 2, por ejemplo, para limpiar el dispositivo 1. De este modo, cuando la ventana 2 se coloca en su rebaje 416, el contorno 417 está en contacto discontinuo con la ventana 2. Como anteriormente, el rebaje 416 y su contorno 417 pueden tener cualquier forma siempre que la ventana esté colocada enfrentada a la cámara 400 y permita que se cierre. La primera superficie 401 también tiene una acanaladura 419 para recibir un sello (no mostrado) para reforzar la estanqueidad entre la cámara 400 y la ventana 2 cuando el dispositivo 1 está ensamblado.

En el ejemplo de la figura 7, fuera del alcance de la invención, el rebaje 416 está formado por la acanaladura 419.

Sin embargo, en una realización en la que la acanaladura 419 y el rebaje 416 son distintos, es preferible que la acanaladura 419 se coloque entre un contorno 417 del rebaje 416 y la cámara 400.

15

55

60

65

En estos ejemplos, el contorno 417 del rebaje 416, o incluso la acanaladura 419, si existe, rodea no solo la cámara 400 sino también al menos una porción del canal de entrada 404 y del canal de salida 406, de modo que un puerto 403a unido a la entrada 403 a través de una porción del canal de entrada 404 y un puerto 405a unido a la salida 405 a través de una porción del canal de salida 406 están dentro de la zona delimitada por la acanaladura 419 si existe o por el contorno 417, es decir, el de los dos que esté más cerca de la cámara 400.

Los puertos 403a y 405a no están necesariamente ubicados en línea con la entrada 403 y la salida 405. Pueden estar desplazados, por ejemplo, recentrados, cerca uno del otro en relación con la entrada 403 y la salida 405. Esto significa que, per se, la entrada 403 y la salida 405 pueden ubicarse fuera del contorno 417 y/o de la acanaladura 419 si se representaron de manera idéntica en la segunda superficie 402 del cuerpo 4. El canal de entrada 404 y el canal de salida 406 tienen, por ejemplo, un ángulo obtuso, es decir, mayor que un ángulo recto, como se ilustra en el presente ejemplo de implementación. También es preferible un ángulo obtuso a un ángulo agudo para evitar interrumpir el flujo.

Para promover el flujo minimizando la formación de burbujas o turbulencias, es preferible que el canal de entrada 404 y el canal de salida 406 emerjan en la cámara 400 paralelos a la base de la cámara 400, en este caso el sustrato 3, y/o de la ventana 2. El canal de entrada 404 tiene una porción 404a entre el puerto 403a y el puerto 407 paralela a la base de la cámara 400, y que en este caso también es rectilínea, y el canal de salida 406 tiene una porción 406a entre el puerto 405a y el puerto 408 paralela a la base de la cámara 400, y también en este caso rectilínea. Además, las porciones 404a y 406a están en el presente caso en la continuación de cada una y una frente a la otra.

Para facilitar la producción y/o el mantenimiento del cuerpo, las porciones 404a y 406a están abiertas, es decir, formadas por acanaladuras ahuecadas en la primera superficie 401, en el rebaje 416, de manera que se dirige el flujo y los canales 404 y 406 están cerrados hasta los puertos 407 y 408 por la ventana 2, tangencial, y en contacto estanco con al menos una parte 416a que rodea directamente la cámara 400 y las porciones 404a y 406a de los canales 404 y 406. Tal diseño del canal de entrada 404 y del canal de salida 406 permite una limpieza fácil de todo el circuito hidráulico del cuerpo 4, ya que todas las partes del circuito son visibles y accesibles. Además, una curva formada en el canal de entrada 404 y en el canal de salida 406 se redondea preferentemente para limitar cualquier formación de turbulencia en el flujo.

Finalmente, el cuerpo 4 comprende opcionalmente otros rebajes diferentes, por ejemplo, rebajes rectangulares 420 huecos hacia fuera (por ejemplo en la realización de las figuras 4 y 5), haciendo posible, por ejemplo, añadir diversos sellos de estanqueidad si es necesario, para poder engancharse con formas complementarias de la caja 10 para la producción del ensamblaje del dispositivo 1.

Pueden fabricarse diversas formas de sellos, por ejemplo, sellos con un labio para seguir la forma del cuerpo hidráulico y para evitar un volumen muerto de agua en la parte 416a.

Los materiales de los sellos se seleccionan de modo que tengan pocos residuos orgánicos expulsados durante la irradiación con rayos UV y en contacto con agua pura o ultrapura. Estos materiales pueden basarse en polímero de fluorocarbono, por ejemplo (PTFE, PEEK, Viton®, nitrilo, etc.). Estos sellos pueden obtenerse convencionalmente mediante moldeo o prensado, por ejemplo.

La realización de la figura 9, de acuerdo con la invención, muestra un cuerpo 4 en el que la cámara 400 comprende una base 421 que forma aquí parte integral del cuerpo hidráulico 4. También puede ser una placa independiente, opcionalmente hecha del mismo material, por ejemplo.

La cámara 400 está, en el presente caso, centrada a lo largo de la anchura y de la longitud con respecto al cuerpo 4 debido a la ausencia de FPC en un sustrato, pero su profundidad es menor que la del cuerpo 4, por lo que la base 421 es tangencial a las porciones 404a y 406a del canal de entrada 404 y del canal de salida 406. Por lo tanto, las porciones 404a y 406a son ambas tangenciales a la base 421 y a la parte 416a, y tienen una altura idéntica al espesor de la cámara 400.

Además, los puertos 407 y 408 tienen una forma de embudo acampanado, para minimizar aún más las interrupciones del flujo.

Los sensores están hechos en el presente caso por dos electrodos de cabeza a cola 30, al menos uno de los cuales comprende un termistor, insertado en cada lado del cuerpo 4 a través de los canales 422 (opcionalmente provistos de un sello 423). Los electrodos 30 son, por ejemplo, del tipo descrito anteriormente con referencia a la figura 10. Opcionalmente, un refuerzo 424 permite recibir un extremo del electrodo 30 para evitar que quede fuera de plomo en su canal 422. Además, los electrodos 30 están, por ejemplo, situados transversalmente con respecto al flujo, o incluso ortogonalmente. Esto hace posible asegurar mejor su inmersión total independientemente de la orientación de la cámara de medición 400 (que ocasionalmente se coloca verticalmente).

Las diversas características presentadas con referencia a los tres ejemplos detallados anteriormente pueden, por supuesto, combinarse de acuerdo con las necesidades con la evaluación de un experto en la materia.

La figura 12 presenta diversas realizaciones de las dimensiones de la cámara 400, y permite comparar las relaciones (S/V) correspondientes con las de los dispositivos presentados en el documento US 6 444 474.

La cámara 400, con forma general de rectángulo paralelepípedo, tiene, por ejemplo, con referencia a la primera línea relativa a la presente invención, una longitud (L) de 18,4 mm, una anchura (I) de 8 mm y un espesor (e) de 2,7 mm, es decir, un volumen (V) de aproximadamente 397 µl. El área superficial irradiada total (S) se determina mediante la siguiente fórmula: 2\*área superficial expuesta a los rayos (s = L\*I) + superficie lateral (2\*(L + I)\*e).

En el presente caso, la superficie total irradiada es:

#### 2\*(18,4\*8)+2\*(18,4+8)\*2,7 = 436,96 mm<sup>2</sup>

Por lo tanto, las dimensiones de los elementos son tales que la relación (S/V) es 436,96/397 = 1,1 mm<sup>2</sup>/µl.

Esta tabla muestra, por lo tanto, para diversas dimensiones de la cámara, la influencia del espesor y del área superficial activa en la relación (S/V). Un espesor inferior a 150 μm y un volumen de agua inferior a 30 μl acoplados con electrodos de fotocatálisis, como se indica en la patente US 6 444 474, permiten una fotooxidación muy rápida del fluido pero dan una relación (S/V) superior a 13 mm²/μl independientemente de la geometría de la cámara, el generador de extraíbles impide entonces las mediciones de bajo COT. La entrada y la salida del fluido en la cámara de medición paralela a la radiación UV y los electrodos de fotocatálisis requieren espacio, impidiendo la miniaturización de la cámara, o incluso de la célula.

Dado que la presente invención hace posible, especialmente, minimizar el área superficial (S) de los materiales irradiados mientras que al mismo tiempo maximiza el volumen (V), es posible reducir las relaciones (S/V).

40 Sin embargo, el volumen (V) está limitado por el espesor (e) de la cámara 400.

Específicamente, como se muestra en la figura 13, la intensidad relativa de los rayos UV disminuye en gran medida en función de la profundidad en el fluido (en el presente caso, agua ultrapura). Por lo tanto, más allá de un cierto espesor de la muestra y, por lo tanto, de la cámara 400, la radiación se debilita de tal manera que la irradiación de la muestra es menos eficiente. Por consiguiente, es preferible que el espesor de la cámara permanezca menor o igual a 5 mm para que toda la muestra de fluido sea irradiada al menos en un 60 % por los rayos UV aplicados.

De este modo, la figura 14, que se compara con la curva de "triángulos" de la figura 5 del documento US 6 444 474, hace posible evaluar las ventajas en términos de lixiviación que ofrece la presente invención en el caso de que el dispositivo esté hecho de MACOR®. La Figura 14 muestra el cambio en la conductividad (en µS/cm) en función del tiempo (en segundos). La curva de "cuadrados" muestra el cambio en la conductividad de un agua pura que inicialmente comprende 10 ppmm de compuestos orgánicos, y la curva de "triángulos" muestra el cambio en la conductividad en agua desionizada (que sirve como control para evaluar la lixiviación del dispositivo).

Teóricamente, la conductividad después de la oxidación de un agua pura, inicialmente a 0,86 μS/cm que comprende 10 ppmm de compuestos orgánicos, alcanza 0,8995 μS/cm, es decir, un aumento del 4 %.

Como se muestra en la curva de "triángulos" de la figura 5 del documento US 6 444 474, la lixiviación produce una variación de conductividad de  $5,2~\mu$ S/cm/min, lo que induciría un error constante del 520~%. Una variación del 2,6~% no es detectable.

Como se muestra en la figura 14, un dispositivo de acuerdo con la invención hace posible medir contenidos que son mil veces más pequeños. La lixiviación de acuerdo con la curva de "triángulos" muestra un cambio en la conductividad debido a la lixiviación de 0,0055 µS/cm/min, lo que hace posible realizar análisis a un nivel de unas pocas ppmm.

65

60

10

20

25

30

35

45

#### **REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo (1) para medir la conductividad de un líquido, que comprende:

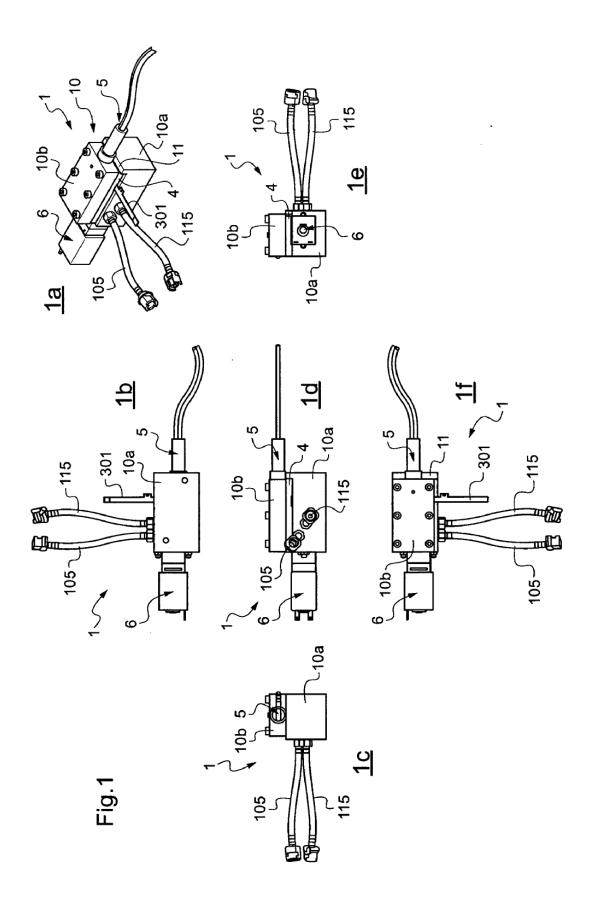
10

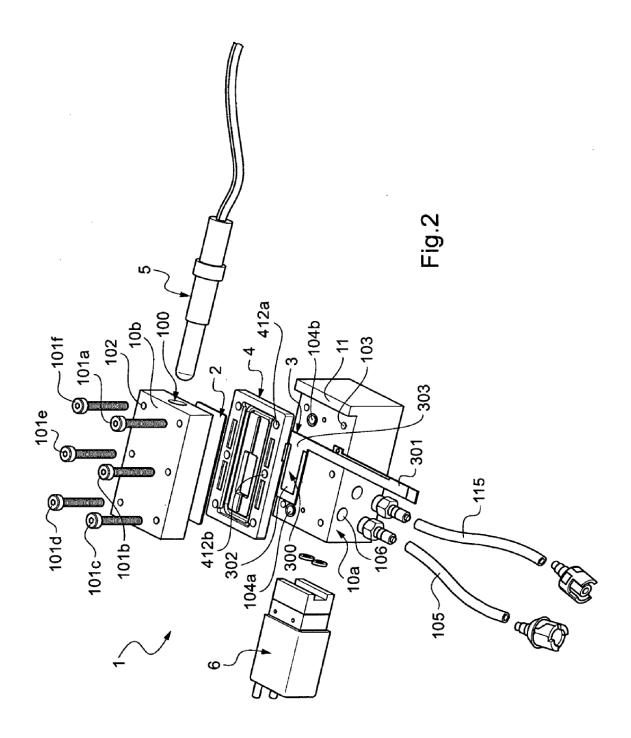
15

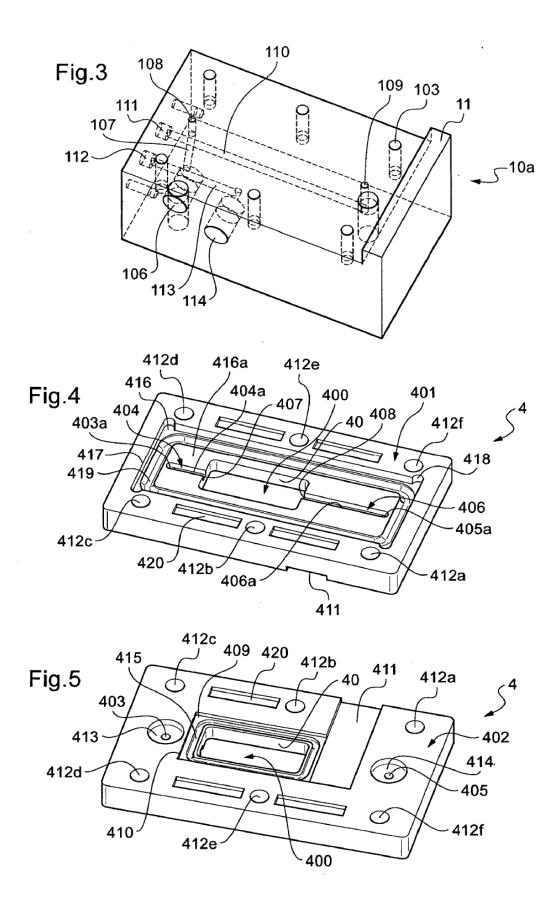
30

35

- una cámara de medición (400) para contener un volumen de muestreo a irradiar con rayos UV, electrodos de medición (30) para medir la conductividad de un líquido en la cámara de medición (400); una ventana transparente a los rayos UV (2) ubicada entre la cámara de medición (400) y una fuente de rayos UV (5), que cierra herméticamente un primer lado de la cámara de medición (400), el vicio de la cámara de
  - la cámara (400) está formada por un cuerpo (4), cuerpo (4) que comprende un circuito hidráulico que permite que el líquido se transporte a la cámara de medición (400), para medirlo y luego eliminarlo;
    - la cámara de medición (400) se abre al menos en el primer lado sobre una primera superficie (401) del cuerpo (4),
    - la ventana transparente a los rayos UV (2) cubre al menos parte de la primera superficie (401), cierra herméticamente la cámara de medición (400) en el lado de la primera superficie (401), y en donde el cuerpo (4) comprende un canal de entrada (404) para alimentar la cámara de medición (400) con líquido a medir y un canal de salida (406) para eliminar el líquido medido de la cámara de medición (400), emergiendo el canal de entrada (404) y el canal de salida (406) a cada lado más allá de una superficie expuesta a los rayos UV, de manera que solo se irradia el volumen de muestreo contenido en la cámara de medición (400); caracterizado por que
- la cámara de medición (400) está cerrada en un lado de una segunda superficie (402) del cuerpo (4) por una base (421) que forma una parte integral del cuerpo (4); y que comprende además un termistor (33) alojado en un electrodo de medición (30), el electrodo de medición (30) que comprende el termistor (33) se introduce en la cámara de medición (400) a través de un orificio formado lateralmente en el cuerpo (4).
  - 2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cuerpo (4) comprende una entrada (403) a la que está conectado por un lado el canal de entrada (404), y una salida (405) a la que está conectado por un lado el canal de salida. (406), emergiendo el canal de entrada (404) y el canal de salida (406) por otro lado en la cámara (400) a través de una pared lateral (40, 70, 80) que delimita lateralmente la cámara de medición (400).
  - 3. Dispositivo (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que una porción (404a) del canal de entrada (404) y una porción (406a) del canal de salida (406) emergen en la cámara (400) paralelos a la ventana (2) y cada una está formada en el cuerpo (4) por una acanaladura ahuecada en la parte de la primera superficie (401) cubierta por la ventana transparente a los rayos UV (2).
  - 4. Dispositivo (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la primera superficie (401) del cuerpo (4) comprende un rebaje (416) delimitado por un contorno (417) que rodea la cámara de medición (400), para colocar la ventana transparente a los rayos UV (2), y el rebaje (416) está ahuecado en el cuerpo (4) y tiene un tamaño ajustado a la ventana (2) para alojarla en su interior.
  - 5. Dispositivo (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el cuerpo (4) está hecho de cerámica que comprende al menos un 16 % en peso de alúmina.
- 6. Dispositivo (1) de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la cerámica del cuerpo (4) es una vitrocerámica 45 mecanizable.
  - 7. Dispositivo (1) de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, en el que el cuerpo (4) está compuesto por una cerámica que comprende al menos un 99 % de alúmina.
- 8. Dispositivo (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cámara de medición (400) tiene un espesor (e) de entre 0,5 mm y 4 mm, un volumen (V) mayor o igual a 400 μL y un área superficial (S) del material irradiado menor o igual a 600 mm².
- 9. Uso de un dispositivo (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el dispositivo (1) está colocado de manera que un flujo de fluido en la cámara de medición (400) es vertical y ascendente, emergiendo el canal de entrada (404) en la cámara (400) debajo del canal de salida (406).
- 10. Sistema de purificación de agua, que comprende un dispositivo (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, estando fijado el dispositivo (1) a una tarjeta electrónica de manera que el canal de entrada (404) emerge en la cámara (400) debajo del canal de salida (406) de tal manera que un flujo de fluido en la cámara de medición (400) es vertical y ascendente, teniendo el canal de entrada (404) y el canal de salida (406) cada uno al menos una porción (404a, 406a) en la continuación del otro, las porciones (404a, 406a) que emergen enfrentadas en la cámara.







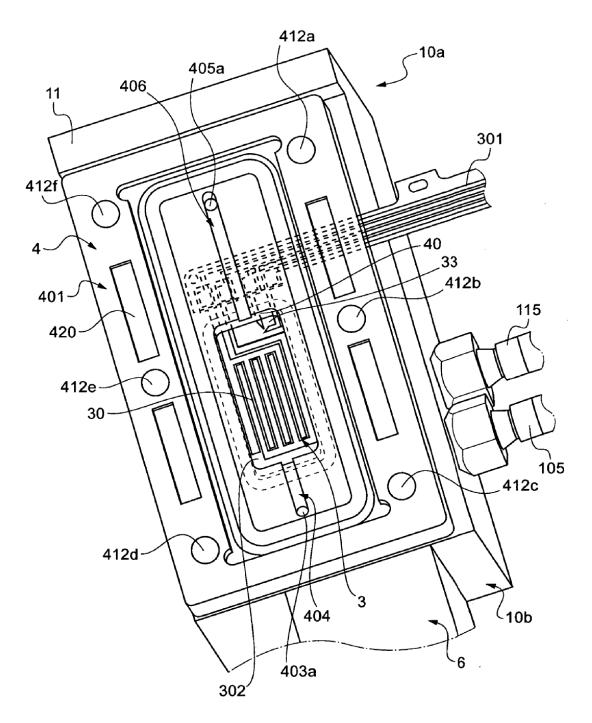
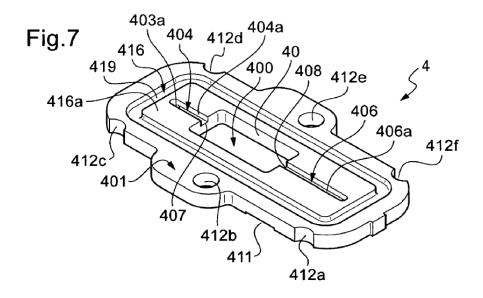
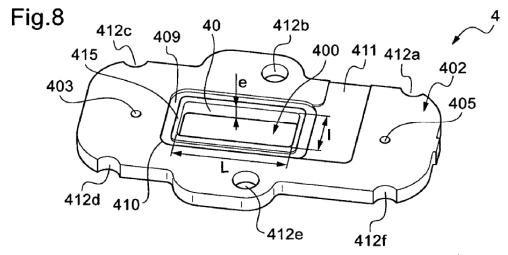
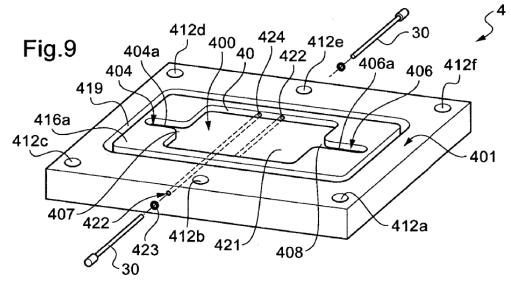
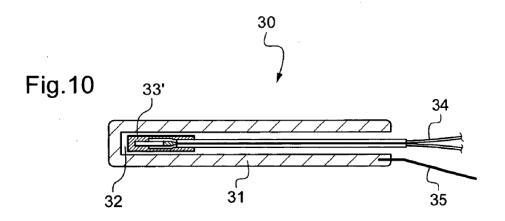


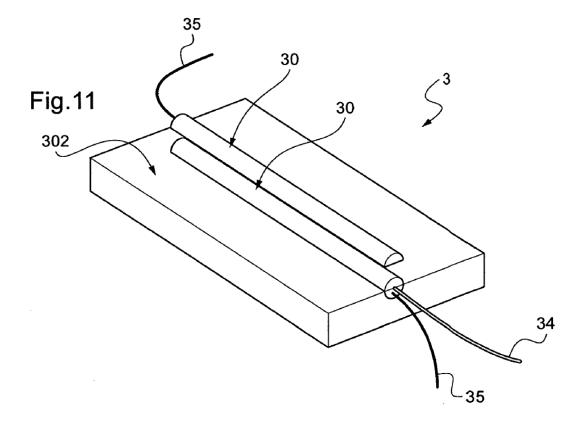
Fig. 6











(e)         (L)         (mm)         (s) expuests a de material in rayos (V(mm))         (rmm) (mm) (mm) (mm)         (s) expuests a de material (mm)         (lµl)         (mm) (mm)         (s) expuests a ge material (mm)         (V) de fluido (mm)         (mm)         (lµl)         (lµl) <t< th=""><th></th><th>Espesor</th><th>Longitud</th><th>Anchura (I)</th><th>Área superficial</th><th>Área superficial (S)</th><th>Volumen</th><th>Relación S/V</th></t<>		Espesor	Longitud	Anchura (I)	Área superficial	Área superficial (S)	Volumen	Relación S/V
0,15         20         10         200         409         30           0,15         30         67         201         413         30           0,15         14         7         98         202         15           0,15         18,4         8         147         300         15           0,1         18,4         8         147         300         15           0,05         18,4         8         147         300         15           2,7         18,4         8         147         400         294           1,5         18,4         8         147         400         294           1,5         18,4         8         147         400         224           1,5         18,4         8         147         400         224           0,5         18,4         8         147         324         7           1,5         18,4         8         147         400         224           0,5         18,4         8         147         324         74           1,5         18,4         8         147         324         74           0,5		(e) (mm)	(L) (mm)	(mm)	(s) expuesta a rayos UV (mm²)	de material irradiado (mm²)	(V) de fluido (μl)	(mm²/µl)
0,15 $30$ $6j$ $201$ $413$ $30$ $0,15$ $144$ $7$ $98$ $202$ $15$ $0,15$ $18,4$ $8$ $147$ $302$ $22$ $0,1$ $18,4$ $8$ $147$ $30$ $15$ $0,05$ $18,4$ $8$ $147$ $437$ $397$ $0,05$ $18,4$ $8$ $147$ $437$ $397$ $0,5$ $18,4$ $8$ $147$ $400$ $294$ $1,5$ $18,4$ $8$ $147$ $400$ $294$ $0,5$ $18,4$ $8$ $147$ $374$ $147$ $0,5$ $18,4$ $8$ $147$ $374$ $147$ $0,5$ $18,4$ $8$ $147$ $347$ $147$ $0,5$ $18,4$ $8$ $147$ $347$ $147$ $0,5$ $18,4$ $8$ $147$ $347$ $147$ <	US6444474	0,15	20	10	200	409	30	13,6
0,15         14         7         98         202         15           0,15         184         8         147         302         22           0,1         184         8         147         302         22           0,1         184         8         147         297         7           2,7         18,4         8         147         297         7           2,7         18,4         8         147         437         397           1,5         18,4         8         147         437         397           1,5         18,4         8         147         430         294           1,5         18,4         8         147         374         147           0,5         18,4         8         147         327         74           1,5         25         10         250         689         675           1,5         25         10         250         605         375           1,5         25         10         250         605         375           1,5         10         4         40         136         40           1,5         10 <th></th> <th>0,15</th> <th>30</th> <th>6,7</th> <th>201</th> <th>413</th> <th>30</th> <th>13.7</th>		0,15	30	6,7	201	413	30	13.7
0,15         18,4         8         147         302         22           0,1         18,4         8         147         300         15           0,1         18,4         8         147         297         7           2,7         18,4         8         147         297         7           2,7         18,4         8         147         400         294           1,5         18,4         8         147         400         294           1,5         18,4         8         147         400         294           1,5         18,4         8         147         374         221           0,5         18,4         8         147         374         221           1,5         18,4         8         147         374         221           0,5         18,4         8         147         374         221           1,5         25         10         250         689         675         250           1,5         25         10         250         600         375         40           1,5         10         4         40         136         80 <th></th> <th>0,15</th> <th>14</th> <th>7</th> <th>98</th> <th>202</th> <th>15</th> <th>13,8</th>		0,15	14	7	98	202	15	13,8
0,1         18,4         8         147         300         15           0,05         18,4         8         147         297         2           2,7         18,4         8         147         437         397           2,7         18,4         8         147         400         294           1,5         18,4         8         147         400         294           1,5         18,4         8         147         374         221           1,5         18,4         8         147         374         221           0,5         18,4         8         147         374         221           1,5         18,4         8         147         374         221           2,7         2,5         10         250         640         670         675           2,7         2,5         10         250         640         670         675           1,5         2,5         10         2,50         670         670         670           2,7         10         4         40         122         60           1,5         10         4         40         108		0,15	18,4	8	147	302	22	13,7
0.1         5         3         15         32         2           0,05         18,4         8         147         297         7           2,7         18,4         8         147         437         397           1,5         18,4         8         147         374         221           1,5         18,4         8         147         374         221           0,5         18,4         8         147         374         221           1,5         18,4         8         147         327         147           0,5         18,4         8         147         321         74           2,7         2,7         32         147         321         74           2,7         25         10         250         640         675         550           1,5         25         10         250         605         570         250           0,5         25         10         4         40         122         60           1,5         10         4         40         122         60           1,5         5         3         15         46         40		0,1	18,4	8	147	300	15	20,4
2,7         18,4         8         147         297         7           2,7         18,4         8         147         437         397           1,5         18,4         8         147         374         221           1,5         18,4         8         147         374         127           0,5         18,4         8         147         347         147           2,7         18,4         8         147         347         147           2,7         18,4         8         147         347         147           2,7         25         10         250         689         675           2,7         25         10         250         640         500           1,5         25         10         250         640         500           1,5         25         10         250         605         375           2,7         10         4         40         156         80           2,7         10         4         40         168         40           2,7         10         4         40         122         60           1,5         10 </th <th></th> <th>0.1</th> <th>9</th> <th>3</th> <th>15</th> <th>32</th> <th>2</th> <th>21,1</th>		0.1	9	3	15	32	2	21,1
2,7         '18,4         8         147         437         397         1           2         18,4         8         147         400         294         1           1,5         18,4         8         147         374         221         1           1         18,4         8         147         374         221         1           1         18,4         8         147         374         147         221         1           0,5         18,4         8         147         347         74         4 <th></th> <th>0,05</th> <th>18,4</th> <th>8</th> <th>147</th> <th>297</th> <th>7</th> <th>40,4</th>		0,05	18,4	8	147	297	7	40,4
2         18,4         8         147         400         294         1           1,5         18,4         8         147         374         221         1           1         18,4         8         147         374         221         1           1         18,4         8         147         374         221         1           2,7         18,4         8         147         347         147         221         1           2,7         18,4         8         147         347         4	Ejemplos de	2'2	18,4	8	147	437	268	1,1
1,5         18,4         8         147         374         221         1           1         18,4         8         147         347         147         221         1           1         18,4         8         147         347         147         2           0,5         18,4         8         147         347         147         2           2         18,4         8         147         321         74         4           2         25         10         250         689         675         17         4           2,7         25         10         250         605         375         125         125           1,5         25         10         250         605         535         125         125           2,7         10         4         40         136         80         20           1,5         4         40         108         40         108         40           1,5         5         3         15         62         30         20           2,7         5         3         15         46         40         16         17	implementación	2	18,4	8	147	400	294	1,4
1         18,4         8         147         347         147         247	de la presente	1,5	18,4	8	147	374	221	1,7
18,4         8         147         321         74         4           25         10         250         689         675         1           25         10         250         640         500         1           25         10         250         605         375         1           25         10         250         605         375         1           25         10         250         535         125         1           25         10         250         535         125         1           10         4         40         136         80         1           10         4         40         122         60         5           10         4         40         108         40         1           10         4         40         108         40         1           10         4         40         94         20         1           10         4         40         94         20         1           10         5         3         15         54         23           10         5         3         15	invención	1	18,4	8	147	347	147	2,4
25       10       250       689       675       1         25       10       250       640       500       1         25       10       250       605       375       1         25       10       250       605       375       1         25       10       250       535       125       250         10       4       40       156       108       80         10       4       40       122       60       5         10       4       40       108       40       50         10       4       40       108       40       50         10       4       40       94       20       20         5       3       15       54       20         5       3       15       54       23         5       3       15       38       8       5		2′0	18,4	8	147	321	44	4,4
25       10       250       689       675       1         25       10       250       640       500       1         25       10       250       605       375       1         25       10       250       605       375       1         25       10       250       535       125       250         10       4       40       156       108       80         10       4       40       122       60       5         10       4       40       108       40       50         10       4       40       108       40       40         10       4       40       108       40       40         10       4       40       94       20       20         5       3       15       54       23       20         5       3       15       54       23       23       23         5       3       15       38       8       5								
25         10         250         640         500         1           25         10         250         605         375         1           25         10         250         605         375         1           25         10         250         535         125         2           10         4         40         156         108         80         1           10         4         40         122         60         2         60         2           10         4         40         122         60         2         60         2           10         4         40         108         40         40         20         4           10         4         40         94         20         20         20         20         20           5         3         15         54         23		2,7	25	10	250	689	675	1,0
25         10         250         605         375         1           25         10         250         570         250         2           25         10         250         535         125         2           10         4         40         156         108         80         108         108         40         122         60         2         2         60         2         3         4		2	25	10	250	640	200	1,3
25         10         250         570         250		1,5	25	10	250	909	375	1,6
25     10     250     535     125       10     4     40     156     108       10     4     40     122     60       10     4     40     108     40       10     4     40     108     40       10     4     40     108     40       5     3     15     73     41       5     3     15     62     30       5     3     15     54     23       5     3     15     46     15       5     3     15     8     5		1	25	10	250	570	250	2,3
10     4     40     156     108       10     4     40     136     80       10     4     40     122     60       10     4     40     108     40       10     4     40     94     20       5     3     15     73     41       5     3     15     62     30       5     3     15     54     23       5     3     15     46     15       5     3     15     8     5		0,5	25	10	250	535	125	4,3
10         4         40         156         108           10         4         40         136         80           10         4         40         122         60         2           10         4         40         108         40         40           5         3         15         62         30         20           5         3         15         62         30         3           5         3         15         62         30         3           5         3         15         46         15           5         3         15         46         15           5         3         15         8         5								
10         4         40         136         80           10         4         40         122         60           10         4         40         108         40           10         4         40         94         20           5         3         15         62         30           5         3         15         62         30           5         3         15         54         23           5         3         15         46         15           5         3         15         8         8		2,7	10	4	40	156	108	1,4
10         4         40         122         60           10         4         40         108         40           10         4         40         94         20           5         3         15         73         41           5         3         15         62         30           5         3         15         54         23           5         3         15         46         15           5         3         15         88         8		2	10	4	40	136	80	1,7
10         4         40         108         40           10         4         40         94         20           5         3         15         62         30           5         3         15         62         30           5         3         15         54         23           5         3         15         46         15           5         3         15         38         8		1,5	10	4	40	122	90	2,0
10         4         40         94         20           5         3         15         73         41           5         3         15         62         30           5         3         15         54         23           5         3         15         46         15           5         3         15         88         8		1	10	4	40	108	40	2,7
5     3     15     73     41       5     3     15     62     30       5     3     15     54     23       5     3     15     46     15       5     3     15     38     8		5′0	10	4	40	94	20	4,7
5     3     15     73     41       5     3     15     62     30       5     3     15     54     23       5     3     15     46     15       5     3     15     8							•	
5     3     15     62     30       5     3     15     54     23       5     3     15     46     15       5     3     15     38     8		2,7	5	3	15	73	41	1,8
5     3     15     54     23       5     3     15     46     15       5     3     15     38     8		2	5	3	15	62	30	2,1
5     3     15     46     15       5     3     15     38     8		1,5	5	3	15	54	23	2,4
5 3 15 38 8		1	5	3	15	46	15	3,1
		0,5	5	3	15	38	8	5,1

Fig. 12

