

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-2417

(P2010-2417A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

|                     |                  |              |   |             |
|---------------------|------------------|--------------|---|-------------|
| (51) Int.Cl.        |                  | F I          |   | テーマコード (参考) |
| <b>GO 1 R 27/22</b> | <b>(2006.01)</b> | GO 1 R 27/22 |   | 2 G O 2 8   |
| <b>GO 1 N 27/02</b> | <b>(2006.01)</b> | GO 1 N 27/02 | C | 2 G O 6 0   |

審査請求 有 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 32 頁)

|              |                              |          |  |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2009-137880 (P2009-137880) | (71) 出願人 | 390019585<br>ミリポア・コーポレーション<br>MILLIPORE CORPORATION<br>アメリカ合衆国01821マサチューセツ州ピレリカ、コンコード・ロード290 |
| (22) 出願日     | 平成21年6月9日(2009.6.9)          | (74) 代理人 | 100062007<br>弁理士 川口 義雄   |
| (31) 優先権主張番号 | 0854130                      | (74) 代理人 | 100114188<br>弁理士 小野 誠  |
| (32) 優先日     | 平成20年6月23日(2008.6.23)        | (74) 代理人 | 100140523<br>弁理士 渡邊 千尋   |
| (33) 優先権主張国  | フランス (FR)                    | (74) 代理人 | 100119253<br>弁理士 金山 賢教   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度または超高純度液体の導電率を測定するための方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 高純度または超高純度液体、特に水の導電率を、電極を用いて測定する方法を提案すること。

【解決手段】 本発明は、高純度または超高純度液体、特に水の導電率を、電極を用いて測定する方法に関する。この方法は、抵抗器Rと、抵抗器Rと並列のコンデンサC<sub>p</sub>と、直列コンデンサC<sub>s</sub>とを備える等価電気回路図の形で液体をモデル化することによって、導電率を決定することにあることを特徴とする。本発明はまた、本方法を実施するための装置、およびこのような装置を組み込んだ浄化システムに関する。

【選択図】 図1

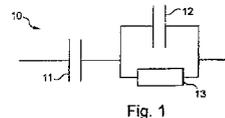


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

高純度または超高純度液体、特に水の導電率を、電極を用いて測定する方法であって、抵抗器 R と、抵抗器 R と並列のコンデンサ C p と、直列コンデンサ C s とを備える等価電気回路図の形で液体をモデル化することによって、導電率を決定することにあることを特徴とする、方法。

## 【請求項 2】

一連の基準励起信号を異なる周波数で印加するステップと、  
 所与の周波数で得られた離散測定値を統合することによって、出力信号のスペクトルを再構築するステップと、  
 再構築した経験的信号を理論モデルと比較するステップと、  
 理論モデルと得られた経験信号との差を最小化して、そこから三つ組 R、C p、C s を抽出するステップとを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

出力信号の再構築したスペクトルに、時間的補間を施して中間周波数における信号の分解能を増大させること、および/または実験的にアクセスできない周波数を考慮に入れるために周波数の補外を施すことを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

再構築した経験的時間信号のフーリエ変換した関数と理論モデルのフーリエ変換との間、または再構築した経験的時間信号と理論モデルのフーリエ変換の逆フーリエ変換との間の比較を行うことを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

最小化ステップが、好ましくはパウエル法または線形計画法を伴うシンプレックス法の形で微分ノルム多次元非線形最小化を使用することを特徴とする、請求項 2 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

抽出した三つ組 R、C p、C s が測定の擾乱状態に対応するかどうかを、またもし対応するのであれば擾乱の性質をさらに決定することを特徴とする、請求項 2 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【請求項 7】

決定するステップが、帰属確率計算を使用することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

擾乱が、異物、特に粒子、非混和性汚染物質または気泡の存在に対応することを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

励起信号が、パルス、好ましくは方形波パルスの形で印加されることを特徴とする、請求項 2 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

励起信号の周波数の範囲が、50 Hz から 5 kHz または 100 kHz から 20 MHz であることを特徴とする、請求項 2 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 11】

導電率が、微小電極を用いて測定されることを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

高純度または超高純度液体、特に水の導電率を、電極を用いて測定するための装置であって、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法を実行するための制御手段を備えることを特徴とする、装置。

## 【請求項 13】

制御手段がマイクロコントローラ ( 18 ) を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載

50

の装置。

【請求項 1 4】

マイクロコントローラ ( 1 8 ) が、パルス発生器 ( 2 2 ) または基準信号発生器によって励起される導電率測定セルに接続されていることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の装置。

【請求項 1 5】

各導電率測定セルに、微小電極 2 3、2 4 が備えられていることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の装置。

【請求項 1 6】

水の導電率を測定するための請求項 1 2 から 1 5 のいずれか一項に記載の装置を備える浄水システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、高純度液体または超高純度液体、特に水の導電率を測定する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

液体の導電率を測定することは、超純水の使用を必要とする多くの産業分野において、特に化学工業、薬品工業、医薬産業およびエレクトロニクス産業において重要である。

【0 0 0 3】

水溶液の導電率は、電極を形成する少なくとも 2 つの導電材料部品で一般に構成される導電率測定セルを横切るその溶液の抵抗を測定することによって測定される。

【0 0 0 4】

導電率測定セルは、測定された抵抗を溶液の導電率と比例関係で関連付けるそのセル定数によって画定される。セル定数は、セルの測定値の精度を決定する。したがって、超高純度液体の導電率を測定するためには、定数が小さいセルを使用することが必要である。

【0 0 0 5】

導電率測定は、セルの幾何学的形状、すなわち電極の全面積 (  $s$  ) およびそれら電極間の距離 (  $L$  ) の影響を受ける。これら 2 つのパラメータにより、セル定数  $k = L / s$  が確立される。

【0 0 0 6】

導電率は、物質を通る電子の流れの尺度である。導電率は、イオン濃度、イオンの電荷 ( 価数 ) およびそれらイオンの移動度に正比例する。それらイオンの移動度は温度の関数であり、その結果測定された導電率も温度に依存する。

【0 0 0 7】

理論上の純水においては、存在するたった 2 種類のイオンが、水の  $H +$  イオンおよび  $OH -$  イオンへの解離に由来する。

【0 0 0 8】

2 5 では、イオン性汚染物質を含まない水の試料の理論導電率は、 $0.055 \mu S / cm$  である、すなわち、その抵抗率 ( 抵抗率は導電率の逆数である ) は  $18.2 M \cdot cm$  である。試料の抵抗率は、試料の測定した抵抗  $R$  とセル定数  $k$  とを比例関係で関連付ける方程式  $= R / k$  から決定される。 $1 M \cdot cm$  を超える抵抗率の値では、水が高純度または超高純度であると見なされる。

【0 0 0 9】

水の導電率測定の価値ある 1 つの用途は、水の導電率または抵抗率センサを備える任意の浄化システムに対してである。

【0 0 1 0】

導電率を測定する場合、溶液に浸された電極の端子に電位差を印加することが必要である。電気パルスの形の電位差は、電極の面積に関連する電流を誘導する。電極の面積が大きくなればなるほど、セル定数がより小さくなり、測定する電流もそれに応じてより正確

10

20

30

40

50

になる。電位差を印加することにより、電気回路全体に抵抗および静電容量現象も生じる。特に、セルの幾何学的形状と直結する静電容量が、電極 - 溶液界面に現れる。小さいセル定数を有する小さいセルは、高い静電容量を誘導する。

【0011】

水に浸された導電率測定セルは従来から、システムの抵抗および静電容量効果を表す等価電気回路によってモデル化される。

【0012】

従来の手法では、電極に特有の静電容量および抵抗効果を見逃すまたは補償する。したがって、電極間の水のモデルは純抵抗となるか、またはモデルの単純化後は直列静電容量が割り当てられる。

10

【0013】

たとえば、従来技術においては、セルの静電容量効果が、定期的な較正によって、またこの現象を低減するよう十分に大きい面積を有する電極を用いることによって補償される。この問題を解決するための1つの方法は、公知の抵抗率の溶液に導電率測定セルを定期的に浸し、セル定数を再計算して電極の状態を考慮することである。

【0014】

さらに、単純化モデルを使用することが可能であるためには、また分極の危険性を低減するためには、採取した水の質に応じて正確に選択された周波数で電気信号を使用することが必要である。

20

【0015】

液体の抵抗率を決定するための様々な従来技術の方法がある。後述する方法は、抵抗器と直列であるコンデンサで構成されている等価電気回路によってモデル化された水に基づいている。

【0016】

国際公開第88/01740号パンフレットに記載されている中央サンプリング法は、導電率測定セルを周期的に励起することにある。セルの出力信号は、セルに固有の静電容量効果が異なる2つの異なる期間にわたって分析される。第1の間隔の間に得られた信号は、これら2つの時間間隔間の信号差に基づき静電容量効果について補正される。この中央サンプリング法および短いワイヤにより、解方程式からワイヤおよび電極の静電容量効果が排除される。

30

【0017】

米国特許出願公開第2007/0024287号明細書に記載されている、高純度または超高純度液体の抵抗率を決定するための第2の方法では、導電率測定セルを通過する交流を測定する。その後、異なる周波数における信号間のインピーダンス差から、液体の抵抗率が計算される。正確に確立された周波数における交流を、導電率測定セルの端子に流す。この電流が測定され、異なる周波数における信号でこの操作が繰り返される。測定された値はセルのインピーダンスに比例し、異なる周波数で得られたインピーダンス間の差を使用して、試料の直列静電容量および抵抗効果を計算することができる。その後、所与の周波数について、静電容量効果の補償を含めて、試験される液体の抵抗率を数学的に決定することが可能である。

40

【0018】

前記方法には制限がある。まず、それらの方法は電極の寸法およびセル定数を制限する。次に、分極を制限するために、関与している液体の限られた範囲の導電率値に応じて、特定の周波数で導電率測定セルを使用しなければならない。最後に、セル電極の老化（不動態、腐食等）により、制御することができない電極 - 溶液界面において静電容量の変更が生じてしまう。

【0019】

小さい試料の導電率は、たとえば仏国特許出願第0655276号明細書に記載されているように、微小電極が備わっている導電率測定セルを用いて測定することができる。これは、電極の小ささのため、またセンサの高レベルの性能、すなわち、小さいセル定数が

50

維持されるためである。にもかかわらず、微小電極を用いることにより、それら微小電極の小ささのおかげで、大きな静電容量効果が生じることがあり、この静電容量効果はもはや無視することができないことがわかっている。その場合、水中のセルのモデルを修正することが必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】国際公開第88/01740号パンフレット

【特許文献2】米国特許出願公開第2007/0024287号明細書

【特許文献3】仏国特許出願第0655276号明細書

【特許文献4】米国特許第6232786号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2003/0173976号明細書

【特許文献6】国際公開第2006/036929号パンフレット

【特許文献7】欧州特許公開第0672448号明細書

【非特許文献】

【0021】

【非特許文献1】Liu J Gら、“Application of discrete Fourier transform to electronic measurements”、1997年9月9日、information, communications and signal processing, 1997. ICICS., proceedings of 1997 international conference on Singapore 1997年9月9 - 12日、New York, NY, USA, IEEE, US, 1257 - 1261ページ、XP010264119、ISBN: 978 - 0 - 7803 - 3676 - 6

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

前記のように、水に浸された導電率測定セルの理論モデルは、システムの構成部品の挙動を特徴付ける、直列または並列の多数の抵抗器およびコンデンサで構成される等価電気回路図によって表される。微小電極を用いる場合の静電容量現象の発生を、モデルにおいて考慮に入れなければならない。単純化モデルの単一抵抗器と直列にコンデンサを加えることでは、試験中のセルの電氣的挙動を表すにはもはや十分でないことがすぐに明らかとなる。

【課題を解決するための手段】

【0023】

したがって、本発明では、抵抗器とコンデンサとの並列接続の組合せと直列にコンデンサを等価電気回路図中に含む、水に浸された導電率測定セル向けの新たなモデルを使用する。この新たなモデルの微小電極についての利点は考慮すべきである。にもかかわらずこの新たなモデルは、微小電極を使用する場合にのみ適用されるのではなく、同心電極に対して、また質がより低い溶液についての測定に対して同等に適用可能であることに留意することが重要である。

【0024】

本発明のおかげで、純度の高い水の電気モデルにおける直列および並列静電容量の効果を検討に入れて、導電率を正確に測定することが一般的に可能である。本発明ではまた、試料中に存在する異物も検出する。

【0025】

より正確には、本発明は、高純度または超高純度液体、特に水の導電率を、電極を用いて測定する方法を提案する。この方法は、抵抗器Rと、前記抵抗器Rと並列のコンデンサCpと、直列コンデンサCsとを備える等価電気回路図の形で液体をモデル化することによって、導電率を決定することにあることを特徴とする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 6 】

好ましい特徴によれば、適切な場合には以下を組み合わせる：

- この方法が、一連の基準励起信号を異なる周波数で印加するステップと、所与の周波数で得られた離散測定値を統合することによって、出力信号のスペクトルを再構築するステップと、再構築した経験的信号を理論モデルと比較するステップと、理論モデルと得られた経験的信号との差を最小化して、そこから三つ組  $R$ 、 $C_p$ 、 $C_s$  を抽出するステップとを含む。
- 出力信号の再構築したスペクトルに、時間的補間を施して中間周波数における信号の分解能を増大させること、および / または実験的にアクセスできない周波数を考慮に入れるために周波数の補外を施す。
- 再構築した経験的時間信号のフーリエ変換した関数と理論モデルのフーリエ変換との間、または再構築した経験的時間信号と理論モデルのフーリエ変換の逆フーリエ変換との間の比較を行う。
- 最小化ステップが、好ましくはパウエル法または線形計画法を伴うシンプレックス法の形で微分ノルム多次元非線形最小化を使用する。
- 抽出した三つ組  $R$ 、 $C_p$ 、 $C_s$  が測定の擾乱状態に対応するかどうかを、またもし対応するのであれば擾乱の性質を、さらに決定する。
- 決定するステップが、帰属確率計算を使用する。
- 擾乱が、異物、特に粒子、非混和性汚染物質または気泡の存在に対応する。
- 励起信号が、パルス、好ましくは方形波パルスの形で印加される。
- 励起信号の周波数の範囲が、 $50\text{ Hz}$  から  $5\text{ kHz}$  または  $100\text{ kHz}$  から  $20\text{ MHz}$  である。
- 導電率が、微小電極によって測定される。

10

20

## 【 0 0 2 7 】

本発明はまた、高純度または超高純度液体、特に水の導電率を測定するための装置に関する。この装置は、上で確立した方法を実行するための制御手段を含むことを特徴とする。

## 【 0 0 2 8 】

この装置の好ましい特徴によれば、適切な場合には以下を組み合わせる：

- 制御手段がマイクロコントローラを含む。
- マイクロコントローラが、パルス発生器または基準信号発生器によって励起される導電率測定セルに接続されている。
- 各導電率測定セルに、微小電極が備わっている。

30

## 【 0 0 2 9 】

本発明は最終的には、前記導電率測定装置を備える浄水システムに関する。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の他の利点は、図面を参照して述べる以下の説明を読むと明らかとなる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 3 1 】

【 図 1 】高純度液体用の本発明の等価電気回路モデルを示す図である。

40

【 図 2 】採取した水の導電率およびパラメータを決定するための本発明の方法の全体図である。

【 図 3 】水の電気的特性を測定するための本発明のシステムの一実施形態の電子回路図である。

【 図 4 】本発明のマイクロコントローラの一実施形態のアルゴリズムを示す図である。

【 図 5 】アルゴリズムの信号処理フェーズをより詳細に示す図である。

【 図 6 】試験試料のパラメータを決定するアルゴリズムのフェーズをより詳細に示す図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 3 2 】

50

以下の説明は非限定的な例として述べられていることを理解されたい。

【0033】

水などの高純度または超高純度液体の導電率を測定するためには、セル - 溶液界面および液体の電気的特性を具体化する等価電気回路図を用いてその液体をモデル化することが必要である。

【0034】

電極と周囲の電子システムとの間の接続線の電気的効果も考慮に入れられ、コンデンサによってモデル化される。

【0035】

1 オーム程度であるこのモデルの抵抗は、高純度または超高純度液体の抵抗率と比較して無視することができる。

【0036】

その後このモデルを修正することができ、図1に示す等価回路10によって、本発明に従って液体をモデル化する。この等価回路10は、並列接続したコンデンサ12と抵抗器13との組合せと直列にコンデンサ11を備える。

【0037】

試験試料の導電率は、全般図14(図2)に従う方法によって決定される。この方法は、特にフーリエまたはラプラス空間における液体の特性に基づき、試験液体の特性を様々な所定のモデルと比較することによって異常な状態を検出する。

【0038】

より正確に言うと、全般図14は、マイクロコントローラ18によって実行されるアルゴリズムによって制御される電子励起システム16からの電気パルスによって励起される導電率および温度測定セル部15を示している。

【0039】

温度測定電子機器は従来型であり(たとえば、ホイートストーンブリッジ)、本明細書では詳細には説明しない。しかしながら、それら温度測定電子機器により、液体の測定したパラメータが温度と関連付けられ、したがってそれらパラメータへの温度の影響が考慮に入れられることに留意されたい。

【0040】

導電率測定セル15に印加される励起により、その2つの電極間に電流が誘導される。溶液を通るその通路によって妨害される、励起に対する応答は、電子測定システム17によってマイクロコントローラ18を経由する。

【0041】

受信信号はその後、マイクロコントローラ18のアルゴリズムによって処理および解釈され、マイクロコントローラ18は試験溶液の抵抗および静電容量パラメータ19を出力する。マイクロコントローラ18のアルゴリズムは、たとえば固体粒子または気泡によって問題となっている試料が汚染された場合に警報20を発する。

【0042】

図3における回路21によって示されるように、本発明の一実施形態の電子励起および測定部は、パルス発生器22または基準信号(方形波、正弦波、鋸波等)発生器を備える。この発生器は電圧源であっても電流源であってもよいが、ここでは以下の2つの特性を有するように設計される:

- 水の解離および自動プロトン分解を回避するために、電極間ピーク - ピーク電圧が決して1.23Vを超えないこと。
- 信号の平均電圧がゼロであること。

【0043】

電流源によって確立されるパルスを使用することができるが、電圧源による励起が電子回路における使用および制御にとってより実用的である。任意のタイプのパルス、方形波、正弦波、鋸波等を使用することができる。ここではこの信号が有限帯域幅を有し、もちろん前記条件を満たす。実際には、正弦波信号を使用することが好ましい。というのは、

10

20

30

40

50

このような信号が電子回路ではより処理しやすいからである。

【0044】

パルス発生器22は、その2つの電極23および24（ここでは微小電極）が図3に示してある導電率測定セルに給電する。これらの電極23および24を発生器22のスイッチ31および32によって制御して同じ基準信号で両電極を励起し、それにより非対称の危険性がなくなる。

【0045】

セルからの信号は、演算増幅器26によって増幅および処理され、抵抗器27および28が信号利得を正確に設定する。基準信号 $V_{REF}$ が、演算増幅器26の入力に印加される。抵抗器27および28は、利得抵抗器セレクタ33によって選択される。演算増幅器26からの電圧信号 $V_s$ は、アナログ-デジタル変換器29によってアナログ信号からデジタル信号に変換され、この信号がその後マイクロコントローラ18を経由する。

10

【0046】

ここでは（図4参照）、システムのパラメータ（抵抗、直列静電容量および並列静電容量から推定される導電率）を決定するためのマイクロコントローラ18のアルゴリズム30がまず、デジタル信号の質を改善してその分析を容易にするための前処理フェーズ31を含む。

【0047】

その後信号をベクトル抽出フェーズ32中に分析して、システムのパラメータを決定する。これらパラメータはデータベースを経由して、学習フェーズ33中に試験される状態と関連付けられる。抽出フェーズ32からのパラメータはその後、検出フェーズ35中にあらかじめ記録された状態34と比較される。

20

【0048】

特定されたパラメータが汚染された試料に由来するのか汚染されていない試料に由来するのかに応じて、警報および後処理フェーズ36は、試料の質に関して警報20を発生し、かつ/またはそのパラメータ19（図2参照）を、図示されていないディスプレイ装置に伝達する。

【0049】

実際には、一連の基準励起信号が、電極の端子に印加される。各信号は、50Hzから5kHzの所与の周波数に対応する。図5を参照すると、前処理フェーズ31中に、所与の周波数に対応するアナログ-デジタル変換器29からのデジタル化信号が、ここでは中央値フィルタ37によってフィルタにかけられて、異常測定点を取り除かれる。その後、このデジタル化信号にローパスフィルタリング38を施して、高い周波数を取り除く。この一連のデジタル信号すべてを統合することによって、時間の関数としての電圧の曲線の形で所与の周波数について出力信号のスペクトルを再構築する。最後に、時間的補間および補外39を信号に施して、中間周波数における分解能を増大させ、また実験的にアクセスできない周波数範囲を一掃する。20個の離散測定値から、たとえば、周波数の関数としての電圧の200個の値のスペクトルを構築することができ、100Hzから5kHzの範囲が一掃される。信号を処理する方法により、高周波数でも低周波数でも多くのデータが生成され、周波数スペクトル全体を高分解能で一掃するために必要な測定時間の損失が回避される。測定した信号は、この段階においては、優れた分解能および優れた信号対雑音比を有する前処理済み時間信号であり、分析する準備ができています。

30

40

【0050】

ここでは（図6参照）、システムのパラメータ（抵抗 $R$ 、直列静電容量 $C_s$ および並列静電容量 $C_p$ から推定される導電率）が、抽出フェーズ32を適用して解の三つ組（ $R$ 、 $C_s$ 、 $C_p$ ）を抽出するアルゴリズム40を用いて決定される。前処理フェーズ31からの前処理済み（特に補間済み）時間信号は、2つの方法によって処理することができる。

【0051】

前処理済み時間信号を処理する第1の方法は（図6の左側の部分を参照のこと）、フーリエまたはラプラス空間におけるその変換関数を得るための変換41で始まる。このよう

50

にして得られた高速フーリエ変換関数 (FFT) を、出力信号の理論パラメータに対応する液体のモデル 4 2 の FFT と比較する。方形波信号による励起の場合には、出力信号のモデルは、以下の方程式によって与えられる。式中、T はパルスの継続時間である：

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

【0052】

実験的に得られたフーリエ変換関数と理論モデルから得られたフーリエ変換関数との比較は、経験的ベクトルとモデルベクトルとの間の微分ノルムを確立するフェーズ 4 3 中に行われる。実験結果と理論結果との差が、このフェーズ中に決定される。解ベクトル (R、C<sub>s</sub>、C<sub>p</sub>) を決定するアルゴリズムのこの段階で、これら 2 つの伝達関数間の相違は、モデルと調整を行っている信号との間の微分ノルムの多次元非線形最小化のフェーズ 4 4 中に最適化される。この最適化のおかげで、理論モデルの 3 つのパラメータの値を変更すると、差異がゼロに向かう傾向にある。最適化は、たとえば、一次導関数の算出 (傾斜法) を用いる種類の数値最適化法を用いて、好ましくはパウエル法または線形計画法を伴うシンプレックス法を用いて行われる。最適化の後、システムのパラメータを完全に決定することができ (取得した実際のデータに対応する実験曲線と最も合致するモデル化曲線が決定された)、したがってアルゴリズムが解ベクトル (R、C<sub>s</sub>、C<sub>p</sub>) へのアクセスをもたらす。

10

【0053】

試料の導電率は、上で確立した方程式  $C = R / k$  を用いてこのベクトルから導かれる。

【0054】

20

前処理済み時間信号を処理するための第 2 の方法 (図 6 の右側部分を参照のこと) では、液体のモデル 4 2 の FFT がフェーズ 4 5 中に反転される。液体のモデルはその後、前処理済み時間信号と同次の時間信号となる。これら 2 つの信号を、微分ノルムを確立するフェーズ 4 3 および最適化フェーズ 4 4 に基づき、ベクトル (R、C<sub>s</sub>、C<sub>p</sub>) を決定する第 1 の方法の場合と同様にして比較する。

【0055】

したがって、これらのパラメータは既知である。にもかかわらず、本発明では、学習フェーズ 3 3 中に、データベース中の測定温度に関連している 3 つのパラメータのベクトルを保存する (図 4 参照)。したがって、基礎アルゴリズムは、好ましくはあらかじめ記録された状態のライブラリを備え、そのライブラリの使用を通して、試験から得られた結果によりそのデータベースを充実させることができる。

30

【0056】

多くの状態を保存することにより、通常の下で、またパラメータ R、C<sub>p</sub> および C<sub>s</sub> のうちの 1 つ以上に対して重大な擾乱がある、たとえば、液体浄化システムに由来する気泡または樹脂ビーズが存在する条件下で、ベクトル (R、C<sub>p</sub>、C<sub>s</sub>) の獲得が可能となる。その後、このようにして得られたパラメータに基づき、後述の検出フェーズ 3 5 において使用される、R を C<sub>p</sub> および C<sub>s</sub> に関連付ける多項式関数を確立する。

【0057】

このようにして試料のパラメータが決定されると、抽出フェーズ 3 2 に続いて、それらパラメータが検出フェーズ 3 5 中にデータベースに保存された状態と比較される。標準的な数学的方法 (標準的な偏差計算、ガウス誤差分散) を用いて、決定されたベクトル (R、C<sub>p</sub>、C<sub>s</sub>) の、通常の下に対応する、または擾乱条件に対応する、状態群に帰属する確率をその後算出する。

40

【0058】

静電容量および抵抗の挙動は、汚染のタイプに密接に関連している。一例は、気泡の検出である。微小電極の小ささは、抵抗測定、したがって溶液の導電率の値を偽装する気泡の存在を検出することが可能であることを意味する。したがって、泡の存在下においては、液体の抵抗率が空気の抵抗率の影響を受ける。静電容量の値が発散することにも留意されたい。この特定の状態においては、直列静電容量の値が汚染物質を含まない溶液に対して減少する傾向にある一方、並列静電容量の値は上昇する傾向にあることにもさらに留意

50

されたい。樹脂ビーズの存在下においては、これら静電容量の値が非常に著しく、気泡が存在する場合よりも大きく変化するが、抵抗の値は実質的には同じままである。これらのパラメータの具体的な変動は、注目に値するほど十分に大きく、汚染物質を含まない試料との混同の危険性は、検出フェーズ35に従う比較によって取り除かれる。

#### 【0059】

システムのパラメータが所与の条件に帰属することが決定され、それらパラメータの値が決定されると、警報および後処理フェーズ36が、これらのパラメータの値へのアクセスおよび/または、たとえばディスプレイ装置についての導電率の値へのアクセスをもたらし、試料が汚染されているかどうか、またもし汚染されているのであれば汚染物質のタイプおよびどのように問題を解決するのかを決定する。たとえば、アルゴリズムはパージコマンドを誘発して、より良い条件下で試験を再開することができる。

10

#### 【0060】

本発明のこの非限定的な実施例の価値ある用途は、高純度または超高純度水溶液の導電率を、特に浄水システムにおいて測定することである。

#### 【0061】

他の多数の変形例が状況に応じて実行可能であり、本発明は、説明し示したこの実施例に限定されない。

#### 【0062】

マイクロコントローラは、汎用プロセッサまたは専用のデジタル信号プロセッサ(DSP)に置き換えることができることを特に留意されたい。より一般的には、少なくとも論理演算装置を備える任意の電子部品が適切である。

20

#### 【0063】

気泡または樹脂ビーズを検出する典型的な用途以外の用途においては、励起信号の周波数の範囲が異なることがあり、特に、より生命科学(血球計算、バクテリアの同定等)志向の用途においては100kHzから20MHzとなることがある。

#### 【符号の説明】

#### 【0064】

- 10 等価回路
- 11、12 コンデンサ
- 13、27、28 抵抗器
- 14 全般図
- 15 導電率および温度測定セル部
- 16 電子励起システム
- 17 電子測定システム
- 18 マイクロコントローラ
- 19 抵抗および静電容量パラメータ
- 20 警報
- 21 回路
- 22 パルス発生器
- 23、24 電極
- 26 演算増幅器
- 29 アナログ-デジタル変換器
- 30 アルゴリズム
- 31 前処理フェーズ
- 32 ベクトル抽出フェーズ
- 33 利得抵抗器セレクタ
- 34 あらかじめ記録された状態
- 35 検出フェーズ
- 36 警報および後処理フェーズ
- 37 中央値フィルタ

30

40

50

- 3 8 ローパスフィルタリング
- 3 9 時間的補間および補外
- 4 0 アルゴリズム
- 4 1 変換
- 4 2 液体のモデル
- 4 3 微分ノルムを確立するフェーズ
- 4 4 最適化フェーズ
- 4 5 フェーズ

【 図 1 】

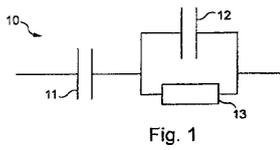


Fig. 1

【 図 2 】

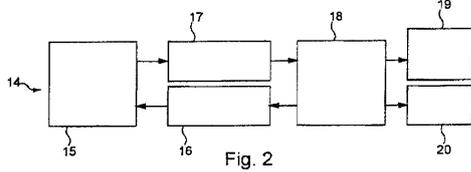


Fig. 2

【 図 3 】

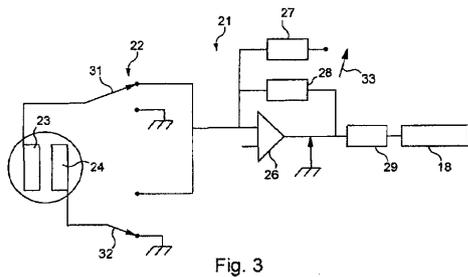


Fig. 3

【 図 4 】

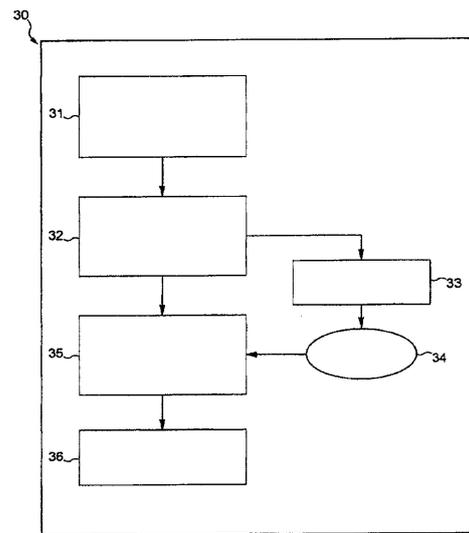


Fig. 4

【 図 5 】

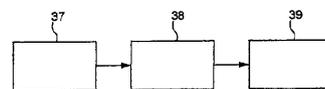


Fig. 5

【 図 6 】

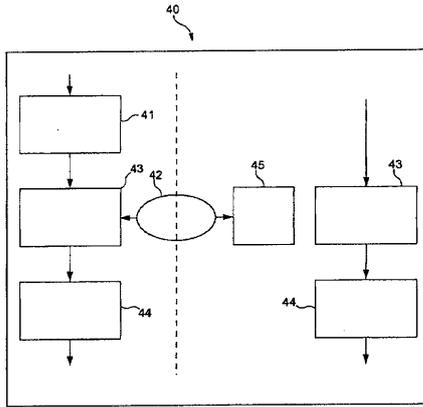


Fig. 6

## フロントページの続き

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 パスカル・ラジヤコパラン

フランス国、9 3 6 0 0・オールネイ - ス - ボワ、シユマン・デ・ブレ・ドウ・ラ・ガレンヌ・2  
1・ビス

(72)発明者 アリストテリス・デイミトラコプロス

フランス国、2 8 1 3 0・サン・マルタン・ドウ・ニジェル、リュ・ドユ・ジエネラル・ドウ・ゴ  
ール・2 1

(72)発明者 セリーヌ・ル・ニニバン

フランス国、7 8 4 8 0・ベルヌイユ・シユール・セーヌ、リュ・オー・カンヌ・1

(72)発明者 アントニー・バンエグ

フランス国、9 2 6 0 0・アスニエール・シユール・セーヌ、アブニユ・ダルジヤントウイユ・9  
0

Fターム(参考) 2G028 AA01 AA05 BC04 BE10 CG02 DH05 DH06 DH08 DH14 GL06

GL07 HN03 LR06 MS03

2G060 AA05 AC01 AF03 AF04 AF08 AG05 HC08

## 【外国語明細書】

## Specification

## Title of Invention

Method and device for measuring the conductivity of a pure or ultrapure liquid

The present invention concerns a method of measuring the conductivity of a pure or ultrapure liquid, notably water.

Measuring the conductivity of a liquid is important in many industrial fields necessitating the use of ultrapure water, in particular the chemical, pharmaceutical, medical and electronics industries.

The conductivity of an aqueous solution is measured by measuring the resistance of that solution across a conductivity measuring cell that generally consists of at least two conductive material components forming electrodes.

A conductivity measuring cell is defined by its cell constant, which proportionately links the measured resistance to the conductivity of the solution. The cell constant determines the accuracy of the cell's measurements. It is therefore necessary to use cells with a low constant to measure the conductivity of an ultrapure liquid.

The conductivity measurement is affected by the geometry of the cell: the total area of the electrodes (s) and the distance between them (L). These two parameters define the cell constant  $k = L/s$ .

Conductivity is a measure of the flow of electrons through a substance. It is directly proportional to the ion concentration, the charge on the ions (valency), and their mobility. Their mobility is a function of temperature and, consequently, the measured conductivity also depends on temperature.

In theoretically pure water, the only two kinds of ions present result from the dissociation of water into  $H^+$  ions and  $OH^-$  ions.

At 25°C the theoretical conductivity of a sample of water free of ionic contamination is 0.055  $\mu S/cm$ , i.e. its resistivity (resistivity is the reciprocal of

conductivity) is 18.2 M $\Omega$ .cm. The resistivity of a sample is determined from the equation  $\rho = R/k$ , proportionately relating the measured resistance R of the sample and the cell constant k. Water is considered pure or ultrapure for resistivity values greater than 1 M $\Omega$ .cm.

One valuable application of water conductivity measurement is to any purification system including a water conductivity or resistivity sensor.

When measuring conductivity, it is necessary to apply a potential difference to the terminals of the electrodes immersed in the solution. A potential difference in the form of electrical pulses induces a current related to the area of the electrodes. The greater the area of the electrodes, the lower the cell constant and the commensurately more accurate the measured current. Applying a potential difference also creates resistance and capacitance phenomena throughout the electrical circuit. In particular a capacitance that is directly linked to the geometry of the cell appears at the electrode-solution interface. A small cell with a low constant induces a high capacitance.

A conductivity measuring cell immersed in water is conventionally modeled by an equivalent electrical circuit representing the resistance and capacitance effects of the system.

The conventional approach ignores or compensates capacitance and resistance effects specific to the electrodes; thus the model of the water between the electrodes becomes purely resistive or, after simplification of the model, is assigned a series capacitance.

For example, in the prior art the capacitance effects of the cell are compensated by regular calibration and by using electrodes with an area that is sufficiently large to reduce the phenomenon. One way to

solve this problem is to immerse the conductivity measuring cell regularly in a solution of known resistivity and recalculate a cell constant to take account of the state of the electrodes.

Moreover, to be able to use the simplified model, and in order to reduce the risk of polarization, it is necessary to use electrical signals at a frequency that is accurately chosen as a function of the quality of the sampled water.

There are various prior art methods for determining the resistivity of a liquid. The methods described hereinafter are based on water modeled by an equivalent electrical circuit consisting of a capacitor in series with a resistor.

The central sampling method described in international patent application WO 88/01740 consists in periodically exciting the conductivity measuring cell. The output signal of the cell is analyzed over two different time periods during which the capacitance effects inherent to the cell are different. The signal obtained during the first interval is corrected for the capacitance effects on the basis of the signal differences between the two time intervals. The central sampling method and short wires eliminate from the solution equations the capacitance effects of the wires and the electrodes.

A second method for determining the resistivity of a pure or ultrapure liquid described in US patent application 2007/0024287 measures the alternating current passing through the conductivity measuring cell. The resistivity of the liquid is then calculated from the impedance difference between signals at different frequencies. An alternating electrical current at a precisely defined frequency is applied to the terminals of the conductivity measuring cell. The current is

measured and the operation is repeated with a signal at a different frequency. The measured values being proportional to the impedances of the cell, the difference between the impedances obtained at the different frequencies can be used to calculate the serial capacitance and resistance effects of the sample. It is then possible, for a given frequency, to determine mathematically the resistivity of the liquid tested, including compensation of capacitance effects.

The above methods have limitations. Firstly, they limit the size of the electrodes and the cell constant. Then, to limit polarization, a conductivity measuring cell must be used at a particular frequency, as a function of a limited range of conductivity values of the liquid concerned. Finally, aging of the cell electrodes (passivity, corrosion, etc.) causes modification of the capacitance at the electrode-solution interface which cannot be controlled.

The conductivity of a small sample can be measured using a conductivity measuring cell provided with micro-electrodes, as described in French patent application No. 0655276, for example. This is because of the small size of the electrodes and because a high level of performance of the sensor, i.e. a low cell constant, is maintained. It has nevertheless been found that using micro-electrodes, thanks to their small size, can produce large capacitance effects, which can no longer be ignored. It is then necessary to revise the model of the cell in water.

As indicated above, the theoretical model of a conductivity measuring cell immersed in water is represented by an equivalent electrical circuit diagram consisting of numerous resistors and capacitors, in series or in parallel, characterizing the behavior of the components of the system. The occurrence of capacitance

phenomena when using micro-electrodes must then be taken into account in the model. It is immediately apparent that adding a capacitor in series with the single resistor of the simplified model is no longer sufficient to represent the electrical behavior of the cell during tests.

The present invention therefore uses a new model for a conductivity measuring cell immersed in water, including in the equivalent electrical circuit diagram a capacitor in series with a parallel-connected combination of a resistor and a capacitor. The benefit for micro-electrodes of this new model is considerable. It is nevertheless important to note that this new model does not apply only when using micro-electrodes, and that it is equally applicable to concentric electrodes and to measurements on solutions of lower quality.

Thanks to the present invention, it is generally possible to take into account the effects of serial and parallel capacitances in the electrical model of highly pure water to measure the conductivity accurately. The invention also detects foreign bodies present in the sample.

To be more precise, the present invention proposes a method of measuring the conductivity of a pure or ultrapure liquid, notably water, using electrodes, characterized in that it consists in determining the conductivity by modeling the liquid in the form of an equivalent electrical circuit diagram comprising a resistor  $R$ , a capacitor  $C_p$  in parallel with the resistor  $R$ , and a series capacitor  $C_s$ .

According to preferred features, where appropriate combined:

- it includes the steps of applying series of reference excitation signals at different frequencies, reconstructing the spectrum of the output

signal by aggregating discrete measurements taken at the given frequencies, comparing the reconstructed empirical signal with a theoretical model, and minimizing the difference between the theoretical model and the empirical signal obtained to extract therefrom the triplet R, Cp, Cs;

- the reconstructed spectrum of the output signal is subjected to temporal interpolation to increase the resolution of the signals at intermediate frequencies and/or to extrapolation of the frequencies in order to take into account frequencies that are inaccessible experimentally;

- the comparison is effected between the Fourier transformed function of the reconstructed empirical temporal signal and the Fourier transform of the theoretical model or between the reconstructed empirical temporal signal and the inverse Fourier transform of a Fourier transform of the theoretical model;

- the minimization step uses differential norm multidimensional non-linear minimization, preferably in the form of the Powell method or the Simplex method with linear programming;

- it is further determined if the extracted triplet R, Cp, Cs corresponds to a situation of disturbance of the measurement and, if so, the nature of the disturbance;

- the determination step uses a belonging probability calculation;

- the disturbance corresponds to the presence of a foreign body, notably a particle, a non-miscible contaminant, or a gas bubble;

- the excitation signals are applied in the form of pulses, preferably squarewave pulses;

- the range of frequencies of the excitation signals is from 50 Hz to 5 kHz or from 100 kHz to 20 MHz;

and

- the conductivity is measured by means of micro-electrodes.

The invention also relates to a device for measuring conductivity of a pure or ultrapure liquid, notably water, characterized in that it includes control means for executing the method defined above.

According to preferred features of this device, where appropriate combined:

- the control means include a microcontroller;
- the microcontroller is connected to a conductivity measuring cell excited by a pulse generator or a reference signal generator; and
- the or each conductivity measuring cell is provided with micro-electrodes.

The invention finally relates to a water purification system including the above conductivity measuring device.

Other advantages of the present invention will become apparent on reading the following description, which is given with reference to the drawings, in which:

- figure 1 represents the equivalent electrical circuit model of the present invention for a highly pure liquid;
- figure 2 is a general diagram of a method of the present invention for determining the conductivity and parameters of sampled water;
- figure 3 is an electronic circuit diagram of one embodiment of a system of the present invention for measuring electrical properties of water;
- figure 4 represents the algorithm of one embodiment of a microcontroller of the present invention;
- figure 5 shows in more detail a signal preprocessing phase of the algorithm;
- figure 6 shows in more detail a phase of the

algorithm that determines parameters of the tested sample.

It should be noted that the following description is given by way of nonlimiting example.

To measure the conductivity of a pure or ultrapure liquid, such as water, it is necessary to model it by means of an equivalent electrical circuit diagram embodying the cell-solution interface and the electrical properties of the liquid.

The electrical effects of the connecting wires between the electrodes and the surrounding electronic systems are also taken into account, and are modeled by a capacitor.

The resistances of the model, which are of the order of one ohm, can be ignored compared to the resistivity of the pure or ultrapure liquid.

The model can then be revised and the liquid modeled in accordance with the present invention by the equivalent circuit 10 shown in figure 1. This comprises a capacitor 11 in series with a parallel-connected combination of a capacitor 12 and a resistor 13.

The conductivity of the tested sample is determined by a method conforming to the general diagram 14 (figure 2). This method is based on the characteristics of the liquid, notably in a Fourier or Laplace space, and detects abnormal situations by comparing the characteristics of the tested liquid with various predetermined models.

To be more precise, the general diagram 14 shows a conductivity and temperature measuring cell portion 15 excited by an electrical pulse from an electronic excitation system 16 controlled by an algorithm executed by a microcontroller 18.

The temperature measuring electronics are conventional (for example a Wheatstone bridge) and are

not described in more detail here. Note, however, that they link the measured parameters of the liquid to temperature and therefore take into account the influence of temperature on those parameters.

The excitation applied to the conductivity measuring cell 15 induces an electrical current between its two electrodes. The response to the excitation, disturbed by its passage through the solution, is routed to the microcontroller 18 by an electronic measuring system 17.

The received signal is then processed and interpreted by the algorithm of the microcontroller 18, which outputs the resistance and capacitance parameters 19 of the tested solution. The algorithm of the microcontroller 18 triggers an alarm 20 if the sample in question is contaminated, for example by solid particles or air bubbles.

As represented by the circuit 21 in figure 3, the electronic excitation and measurement part of one embodiment of the present invention includes a pulse generator 22 or a reference signal (squarewave, sinusoid, sawtooth, etc.) generator. This generator can be a voltage or current source, but here it is designed to have the following two characteristics:

- the peak-to-peak voltage between the electrodes never exceeds 1.23 V, to avoid dissociation and autoprotolysis of the water, and
- the mean voltage of the signal is zero.

Although a pulse defined by a current source can be used, excitation by a voltage source is more practical to use and control in an electronic circuit. Any type of pulse can be used: squarewave, sinusoid, sawtooth, etc. Here this signal is of limited bandwidth and meets the above conditions, of course. In practice it is preferable to use a squarewave signal because such signals are

easier to manipulate with an electronic circuit.

The pulse generator 22 feeds a conductivity measuring cell the two electrodes 23 and 24 whereof (here micro-electrodes) are shown in figure 3. The electrodes 23 and 24 are controlled by switches 31 and 32 of the generator 22 to excite both electrodes with the same reference signal, thereby eliminating the risk of dissymmetry.

The signal from the cell is amplified and processed by an operational amplifier 26, and resistors 27 and 28 accurately set the signal gain. A reference signal  $V_{REF}$  is applied to an input of the operational amplifier 26. The resistors 27 and 28 are selected by a gain resistor selector 33. The voltage signal  $V_s$  from the operational amplifier 26 is converted from an analog signal to a digital signal by an analog-to-digital converter 29, and the signal is then routed to the microcontroller 18.

Here (see figure 4) an algorithm 30 of the microcontroller 18 for determining parameters of the system (conductivity deduced from the resistance, series capacitance and parallel capacitance) includes firstly a preprocessing phase 31 for improving the quality of the digital signal to facilitate its analysis.

The signal is then analyzed during a vectorial extraction phase 32 to determine the parameters of the system. These are routed to a database to associate them with a situation tested during a learning phase 33. The parameters from the extraction phase 32 are then compared to the prerecorded situations 34 during a detection phase 35.

Depending on whether the parameters identified come from a contaminated or uncontaminated sample, the alarm and post-processing phase 36 triggers an alert 20 in respect of the quality of the sample and/or communicates its parameters 19 (cf. figure 2) to a display unit that

is not shown in the figures.

In practice, a series of reference excitation signals is applied to the terminals of the electrodes. Each signal corresponds to a given frequency between 50 Hz and 5 kHz. Referring to figure 5, during the preprocessing phase 31, the digitized signal from the analog-to-digital converter 29, corresponding to a given frequency, is filtered, here by a median filter 37, to eliminate aberrant measurement points. It is then subjected to low-pass filtering 38 to eliminate high frequencies. By aggregating all the series of digital signals, the spectrum of the output signal is reconstructed for the given frequencies in the form of a curve of voltage as a function of period. Finally, the signal is subjected to temporal interpolation and extrapolation 39 to increase the resolution at intermediate frequencies and to sweep a range of frequencies that are not accessible experimentally. From twenty discrete measurements, for example, a spectrum of 200 values of voltage as a function of frequency can be constructed, sweeping a range from 100 Hz to 5 kHz. This method of processing the signal produces a greater quantity of data at high and low frequencies and avoids the loss of measuring time necessary to sweep the entire frequency spectrum with high resolution. The measured signal is at this stage a preprocessed temporal signal with good resolution and a good signal-to-noise ratio, ready to be analyzed.

Here (see figure 6), the parameters of the system (the conductivity deduced from the resistance  $R$ , the series capacitance  $C_s$  and the parallel capacitance  $C_p$ ) are determined using an algorithm 40 applying the extraction phase 32 to extract the solution triplet ( $R$ ,  $C_s$ ,  $C_p$ ). The preprocessed (notably interpolated) temporal signal from the preprocessing phase 31 can be processed

by two methods.

The first way of processing the preprocessed temporal signal (see the left-hand portion of figure 6) begins with a transformation 41 to obtain its transfer function in a Fourier or Laplace space. The fast Fourier transform function (FFT) obtained in this way is compared with the FFT of the model 42 of the liquid, which corresponds to theoretical parameters of the output signal. In the case of excitation by a squarewave signal, the model of the output signal is given by the following equation, in which T is the duration of the pulse:

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

Comparison of the Fourier transform function obtained experimentally and that obtained from the theoretical model is effected during a phase 43 of establishing a differential norm between the empirical vector and the model vector. Differences between the experimental and theoretical results are determined during this phase. At this stage of the algorithm determining the solution vector (R, Cs, Cp), the disparities between the two transfer functions are optimized during a phase 44 of multidimensional non-linear minimization of the differential norm between the model and the signal for which an adjustment is being effected. Thanks to this optimization, the differences tend toward zero on modifying the values of the three parameters of the theoretical model. It is effected using mathematical optimization methods, for example of the kind using calculation of first derivatives (gradient methods), preferably the Powell method or the Simplex method with linear programming. After optimization, the parameters of the system can be fully determined (the modeled curve has been determined that best matches the empirical curve corresponding to the real data acquired),

and the algorithm therefore provides access to a solution vector  $(R, C_s, C_p)$ .

The conductivity of the sample is derived from this vector using the equation  $C=R/k$  defined above.

The second way to process the preprocessed time signal (see the right-hand part of figure 6) is for the FFT of the model of the liquid 42 to be inverted during a phase 45. The model of the liquid is then a time signal homogeneous with the preprocessed time signal. The two signals are compared in the same way as in the first method of determining the vector  $(R, C_s, C_p)$ , based on a phase 43 of establishing a differential norm and an optimization phase 44.

The parameters are therefore known. The present invention nevertheless stores the vectors of three parameters associated with the measured temperature in a database during a learning phase 33 (see figure 4). The basic algorithm is therefore preferably provided with a library of prerecorded situations and can throughout its use enrich that database with results obtained from tests.

Storing a large number of situations enables acquisition of vectors  $(R, C_p, C_s)$  under normal conditions and under conditions where there is significant disturbance to one or more of the parameters  $R, C_p$  and  $C_s$ , for example the presence of an air bubble or a resin bead coming from the liquid purification system, followed by establishing polynomial functions linking  $R$  to  $C_p$  and  $C_s$  based on the parameters obtained in this way and used in the detection phase 35 described hereinafter.

Thus when the parameters of the sample have been determined, following the extraction phase 32, they are compared with the situations stored in the database during the detection phase 35. Using standard

mathematical methods (standard deviation calculation, Gaussian error dispersion), the probability is then calculated of the vector  $(R, C_p, C_s)$  that has been determined belonging to a family of situations corresponding to a normal condition or to a disturbed condition, and, if so, which.

The behavior of the capacitances and the resistance is closely linked to the type of contamination. One example is the detection of an air bubble. The small size of the micro-electrodes means that it is possible to detect the presence of air bubbles that falsify the resistance measurement and therefore the value of the conductivity of the solution. Thus in the presence of a bubble the resistivity of the liquid is affected by the resistivity of air. Note also that the values of the capacitances diverge. Note further that in this particular situation the value of the series capacitance tends to fall relative to a solution free of contamination whereas that of the parallel capacitance tends to rise. In the presence of a resin bead, the values of the capacitances vary very significantly and more than in the presence of an air bubble, whereas the value of the resistance remains substantially the same. The specific variations of these parameters are sufficiently large to be noteworthy and the risk of confusion with a sample free of contamination is eliminated by the comparison following the detection phase 35.

Once it has been determined that the parameters of the system belong to a given condition and their values have been determined, the alert and post-processing phase 36 provides access to the values of these parameters and/or to the value of the conductivity, for example on a display unit, and determines if the sample is contaminated or not and, if so, the type of contamination

and how to remedy the problem. For example, the algorithm can trigger purging commands to restart the tests under better conditions.

A valuable application of this nonlimiting example of the present invention is to measuring the conductivity of a pure or ultrapure water solution, notably in water purification systems.

Numerous other variants are feasible as a function of circumstances, and the present invention is not limited to the example described and shown.

Note in particular that the microcontroller can be replaced by a generic processor or a dedicated digital signal processor (DSP). More generally, any electronic component comprising at least an arithmetic and logic unit will be suitable.

In applications other than the typical applications of detecting air bubbles or resin beads, the range of frequencies of the excitation signals can be different, in particular from 100 kHz to 20 MHz in applications that are more oriented toward life sciences (cytometry, identification of bacteria, etc.).

## Claims

1. Method of measuring the conductivity of a pure or ultrapure liquid, notably water, using electrodes, characterized in that it consists in determining the conductivity by modeling the liquid in the form of an equivalent electrical circuit diagram comprising a resistor  $R$ , a capacitor  $C_p$  in parallel with the resistor  $R$ , and a series capacitor  $C_s$ .

2. Method according to claim 1, characterized in that it includes the steps of:

- applying series of reference excitation signals at different frequencies,

- reconstructing the spectrum of the output signal by aggregating discrete measurements taken at the given frequencies,

- comparing the reconstructed empirical signal with a theoretical model, and

- minimizing the difference between the theoretical model and the empirical signal obtained to extract therefrom the triplet  $R$ ,  $C_p$ ,  $C_s$ .

3. Method according to claim 2, characterized in that the reconstructed spectrum of the output signal is subjected to temporal interpolation to increase the resolution of the signals at intermediate frequencies and/or to extrapolation of the frequencies in order to take into account frequencies that are inaccessible experimentally.

4. Method according to claim 2 or claim 3, characterized in that the comparison is effected between the Fourier transformed function of the reconstructed empirical temporal signal and the Fourier transform of the theoretical model or between the reconstructed empirical temporal signal and the inverse Fourier transform of a Fourier transform of the theoretical model.

5. Method according to any one of claims 2 to 4, characterized in that the minimization step uses differential norm multidimensional non-linear minimization, preferably in the form of the Powell method or the Simplex method with linear programming.

6. Method according to any one of claims 2 to 5, characterized in that it is further determined if the extracted triplet  $R$ ,  $C_p$ ,  $C_s$  corresponds to a situation of disturbance of the measurement and, if so, the nature of the disturbance.

7. Method according to claim 6, characterized in that the determination step uses a belonging probability calculation.

8. Method according to claim 6 or claim 7, characterized in that the disturbance corresponds to the presence of a foreign body, notably a particle, a non-miscible contaminant, or a gas bubble.

9. Method according to any one of claims 2 to 8, characterized in that the excitation signals are applied in the form of pulses, preferably squarewave pulses.

10. Method according to any one of claims 2 to 9, characterized in that the range of frequencies of the excitation signals is from 50 Hz to 5 kHz or from 100 kHz to 20 MHz.

11. Method according to any one of claims 1 to 10, characterized in that the conductivity is measured by means of micro-electrodes.

12. Device for measuring conductivity of a pure or ultrapure liquid, notably water, by means of electrodes, characterized in that it includes control means for executing the method according to any one of claims 1 to 11.

13. Device according to claim 12, characterized in that the control means include a microcontroller (18).

14. Device according to claim 13, characterized in

that the microcontroller (18) is connected to a conductivity measuring cell excited by a pulse generator (22) or a reference signal generator.

15. Device according to claim 14, characterized in that the or each conductivity measuring cell is provided with micro-electrodes 23, 24.

16. Water purification system including a device according to any one of claims 12 to 15 for measuring the conductivity of water.

## 1. Abstract

The invention relates to a method of measuring the conductivity of a pure or ultrapure liquid, notably water, using electrodes, characterized in that it consists in determining the conductivity by modeling the liquid in the form of an equivalent electrical circuit diagram comprising a resistor  $R$ , a capacitor  $C_p$  in parallel with the resistor  $R$ , and a series capacitor  $C_s$ .

It also relates to a device for implementing this method and a purification system incorporating such a device.

## 2. Representative Drawing

Fig. 1

Fig. 1

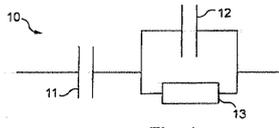


Fig. 1

Fig. 2

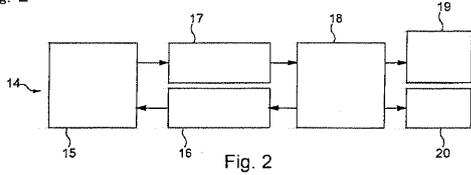


Fig. 2

Fig. 3

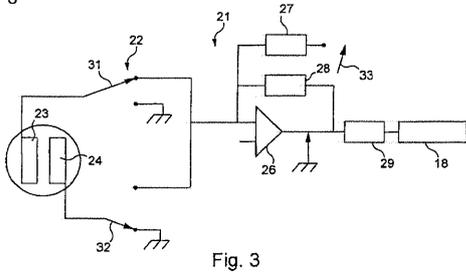


Fig. 3

Fig. 4

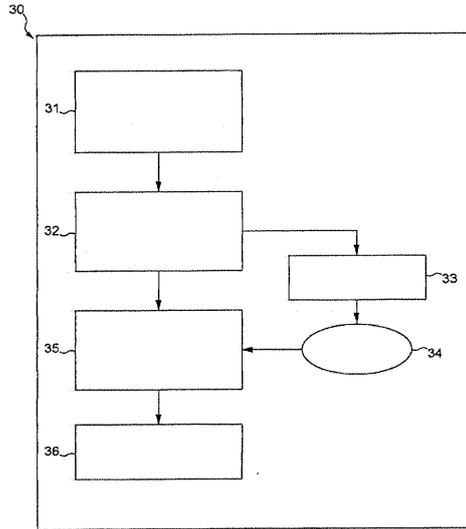


Fig. 4

Fig. 5

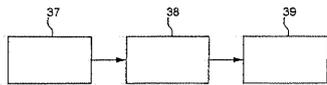


Fig. 5

Fig. 6

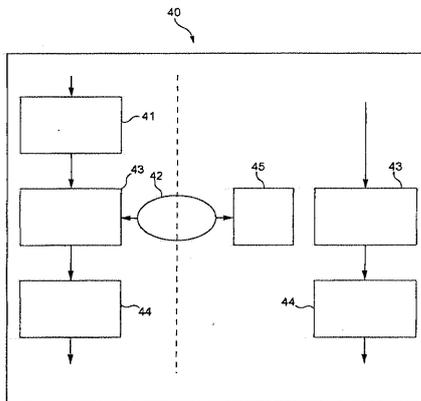


Fig. 6