

DOI:10.19651/j.cnki.emt.2106130

一种新型的超纯水系统总有机碳含量检测装置的研制*

王思华¹ 秦浩华¹ 郭蓝天^{1,2}

(1. 青岛科技大学 自动化与电子工程学院 青岛 261000; 2. 西北工业大学 计算机学院 西安 610100)

摘要: 水中总有机碳含量(TOC)是实验用超纯水的一项重要指标,其测量是否准确,关系到相关实验结果的准确性。针对现有基于紫外氧化法的 TOC 检测设备中氧化池体积偏大,导致超纯水氧化效率低、时间长,且大多结合 NDIR 传感器进行二氧化碳含量检测,复杂工艺的引入,导致设备工作过程复杂,降低了测量精度和检测效率等问题,设计一款高效高精度的超纯水 TOC 检测设备,采用紫外氧化法与电导率法相结合的方式,从氧化池结构入手,设计一款超小体积、结构精密的一体式电导氧化池,通过一系列对比实验得到氧化池的最优体积,兼顾反应速率与精度。基于高性能、低功耗的嵌入式微控制器对设备进行了电控系统的硬件设计和配套软件开发,通过一系列实验证明了本设计在提高检测速率的同时,兼具较高的测量精度同与生产成本,使得该设备具有完全无污染、低耗能、高效高精度、低成本等特点。

关键词: 紫外氧化法;超纯水;总有机碳含量;嵌入式微控制器

中图分类号: TH832 **文献标识码:** B **国家标准学科分类代码:** 510.8040

Development of a new measuring device for total organic carbon content in ultrapure water system

Wang Sihua¹ Qin Haohua¹ Guo Lantian^{1,2}

(1. School of Automation and Electronic Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 261000, China;

2. School of Computer Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 610100, China)

Abstract: Total organic carbon content (TOC) in water is an important index for the classification of ultrapure water grades in experiments. Whether the measurement is accurate or not is related to the accuracy of the relevant experimental results. This paper designs a high-efficiency and high-precision ultra-pure water TOC detection equipment in view of the large volume of the oxidation tank in the existing TOC detection equipment based on ultraviolet oxidation method, which leads to the low oxidation efficiency of ultra-pure water, and most of them combine with NDIR sensors to detect carbon dioxide content and the introduction of complex process, which leads to the complex working process of the equipment and reduces the measurement accuracy and detection efficiency. The ultraviolet oxidation method and the resistance method are combined, and an ultra-small volume and precise integrated oxidation-conductance tank is designed based on the structure of the oxidation tank. Based on high performance and low power embedded microcontroller, the hardware design and software development of electronic control system are carried out. Through a series of experiments, it is proved that the design has the characteristics of no pollution, low energy consumption, high efficiency, high precision and low cost while improving the detection rate.

Keywords: ultraviolet oxidation; ultrapure water; total organic carbon content; embedded microcontroller

0 引言

总有机碳(total organic carbon, TOC)是指水中有机物的总有机碳含量,包括溶解性和悬浮性有机碳的含量。TOC 含量通常用来表征水体受污染的程度,对于实验用超

纯水,TOC 含量是表征其纯净度的一项重要指标^[1]。对于水中总有机碳的检测,主要思路都是将有机碳氧化为二氧化碳,通过二氧化碳的含量来测定总有机碳含量^[2]。将有机碳氧化为二氧化碳的方法主要有燃烧氧化法、催化剂氧化法、臭氧氧化法、超声空化致发光法以及紫外氧化法

收稿日期:2021-03-24

* 基金项目:陕西省自然科学基金(2020JQ-214)、国家自然科学基金(62004176)项目资助

等^[3]。因紫外氧化法相较于湿法、燃烧法等氧化方法,其具有能耗低、完全无污染、反应可控性高、反应彻底迅速等良好特性,故本设计将采用紫外氧化法对有机碳进行氧化。

利用紫外氧化法将有机碳转化为二氧化碳后,主要使用 NDIR 气体传感器或电阻法检测其含量,达到检测 TOC 的目的。由于 NDIR 传感器具有较好的测量稳定性,不需要频繁进行标定,且其工作温度范围是 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$,可应对大部分检测环境,所以市面上的 TOC 检测仪大多结合 NDIR 传感器进行二氧化碳含量检测^[4]。但 NDIR 传感器的缺点也较为明显,当被测气体浓度低时,测量效果较差,而且与之配套使用的结构、软件、硬件较复杂,导致其造价昂贵^[5]。故本设计将采用电导率法来测定溶解于水中的二氧化碳的含量。

目前市面上使用紫外氧化法的 TOC 检测装置普遍存在效率和精度两方面的缺陷:1)现有设备中用于紫外氧化反应的氧化池体积偏大,一次性氧化的水样过多,导致氧化效率较低。2)使用 NDIR 气体传感器进行二氧化碳含量的检测时,要求设备首先对氧化后的产物进行气液分离操作,然后才能进行二氧化碳含量的检测。复杂的工作流程会造成误差的累积,导致测量精度低,且增加了设备成本,而原水氧化、气液分离、气体检测等过程都需要一定的时间,大大降低了仪器的检测效率。而电导率法相较于使用 NDIR 传感器,其具有结构简单、效率高、能耗低、成本低等特点^[6]。

结合实际测量需求考虑,本设计采用紫外氧化法与电导率法结合的方法,并针对氧化效率较低的问题,设计了一款具有超小体积电导氧化池的超纯水 TOC 检测设备。该设计采取紫外氧化法与电阻法结合的检测方式,可以实现完全无污染、低能耗、高效及高精度的 TOC 检测,同时很好地控制设备成本。本设计将对紫外氧化池和电导池结构设计进行优化,实现 0.49 mL 的超小体积,显著提高了紫外氧化反应的效率,且确保了较高的测量精度。使用高性能、低功耗的 STM32 芯片进行电控系统的开发以及软件程序的编写,配合 AD7190 等外设芯片,使设备运转更为高效。经过一系列实验所得数据表明,本装置显著提高了检测效率,并具有较高的精确度。

1 检测原理及结构设计

1.1 检测原理

本设备采用紫外氧化法对水中有机碳进行氧化,然后通过溶液电导率的变化来反映二氧化碳含量的变化。对于有机碳含量的标定,首先使用蔗糖标准溶液按不同标准稀释后进行完全氧化,并记录氧化结束后的电导率值,从而得到电导率值与溶液有机碳含量的对应关系^[7]。TOC 含量计算原理: $\text{TOC}=\text{TC}-\text{TIC}$,其中 TOC 为总有机碳,TC 为总碳,TIC 为总无机碳。超纯水中可认为不含有无机碳,故总碳即为总有机碳^[8]。

本装置使用 185 nm 波长紫外线来进行超纯水的氧化,

若 185 nm 紫外线直接照射纯水,此时水中 TOC 与光子碰撞几率很低,此时依靠水中 TOC 杂质直接吸收 185 nm 紫外线光子能量再分解并形成二氧化碳逸出从而测定 TOC 含量是非常困难的^[9],所以一般认为 185 nm 波长紫外线首先与水作用,引起水的均裂反应,生成的活性中间体 $\text{HO}\cdot$ 、 H^+ 和 $\text{e}^{-\text{aq}}$ 再引起水中有机碳的氧化^[10],以二氧化碳形式逸出并溶于水后被检测。相较于 NDIR 传感器,使用电阻法可以更高效、精确地测量二氧化碳含量,但由于检测电极直接浸入溶液中,在正负极的作用下,电极金属会发生极化效应以及电容效应^[11],采用占空比为 50% 的 PWM 信号作为激励以及选取适当的频率即可消除这两种效应的影响^[5]。

1.2 氧化池结构设计

本装置对氧化池进行了创新设计,所设计的氧化池为一直径 5 mm ,长度 25 mm 的圆柱体,容量约为 0.49 mL ,如此小的体积可以确保氧化反应维持较高的效率,并且为电导率实时记录奠定了基础。在氧化池下方设计与池身一体的进出水口,在右侧设计了放置电导率测量电极的开口,进出水口与电极处均使用环氧树脂进行密封,确保密封性不受紫外线照射影响;由于紫外灯工作时发热,为避免其对温度补偿造成影响,紫外灯室与氧化池间使用中空挡板隔开,确保紫外灯仅照射氧化池部分。氧化池结构如图 1 所示。

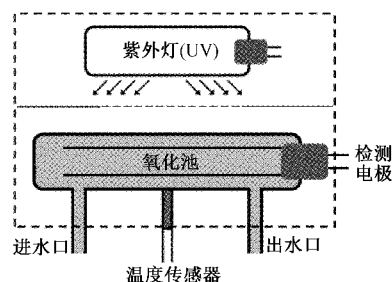


图1 电导池硬件结构

1.3 本装置的工作流程

大致工作过程为:自吸泵工作 10 s ,对设备管路进行润洗,随后关闭,紫外灯打开进行氧化,并开始记录氧化过程中电导率的变化情况,氧化结束后,关闭紫外灯,屏幕显示 TOC 数据,自吸泵工作排出废液。流程如图 2 所示。

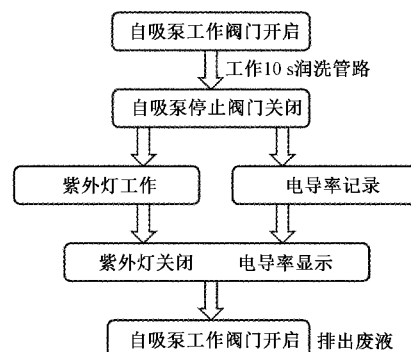


图2 工作流程

2 系统组成

2.1 硬件组成

本装置的硬件设计主要包括 CPU 电路、电源电路、电导率测量电路、温度采集电路、紫外灯电路、阀门控制电路、

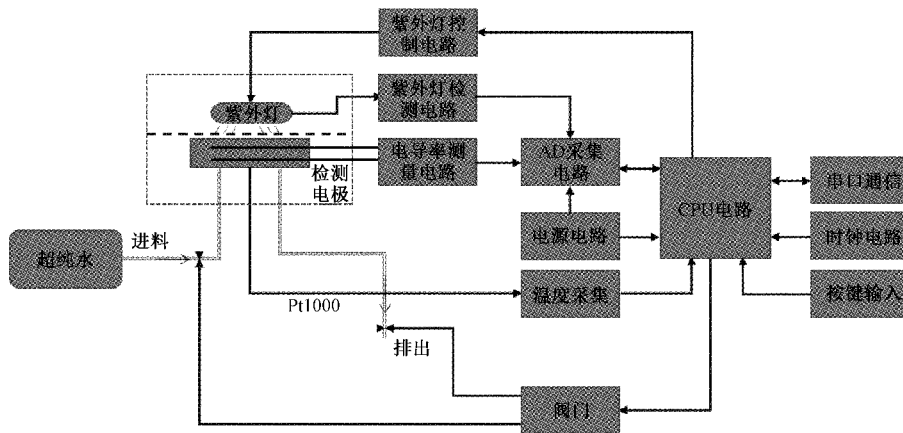


图 3 硬件组成

1) CPU 电路以 STM 芯片为主,负责产生 PWM 信号驱动电导率测量电路以及处理 AD 芯片采集到温度、电导率等数据。

2) 电源电路主要将外部 24 V 供电转换成多级电压,对系统各部分进行供电。

3) 电导率测量电路使用 CPU 产生的 PWM 信号作为激励信号,该驱动信号占空比必须是 50%,这样可以将极化效应最大程度消除,通过 AD 采集电路后进行均值滤波,最后由 CPU 进行记录分析。

4) 温度采集电路将 Pt1000 的阻值变化转换成电压信号,并通过芯片 ADC 接口送至片内 AD 采集,随后进行均值滤波,由 CPU 进行温度校准。

5) 紫外灯电路包括两部分,其中紫外灯检测电路用来实时监测紫外灯工作状态,将采集到的电压数据传至 CPU,经处理后形成紫外灯的控制信号,通过紫外灯控制电路进行紫外灯驱动,两者构成闭环回路,确保紫外灯始终工作在最佳状态。

6) 阀门控制电路对进、出水阀门进行控制,由 CPU 发出控制指令。

7) 时钟电路是处理器基准振荡信号的保障,为系统提供标准时钟本系统采用的两个晶振均为无源晶振,分别为 8 和 4.921 5 MHz,此配置可以减少谐波的影响。

8) 串口通信电路采用 RS485 通信标准,用于与外部设备通信。

2.2 软件设计

本系统的软件是在 Windows 系统下基于 MDK5 使用 STM32 固件库编写完成,编程语言为常用的 C 语言。TOC 检测系统的每个功能都需要对应硬件和软件来作为

时钟电路、串口通信电路。硬件组成如图 3 所示。

其中 CPU 电路主要由嵌入式微控制芯片构成,具体型号为 STM32F429IGT6。通过串口通信电路获取温度和电导率等信息并进行处理,发出控制信号对紫外灯和阀门进行简单控制部分,具体各功能如下所述。

支撑,TOC 检测硬件分为电源电路、时钟电路、通信电路、温度采集电路、AD 采集电路等,软件对应可以分为系统初始化、PWM 信号输出、DA 信号输出、滤波程序设计、温度校准程序、串口通信程序以及 AD7190 初始化。

软件工作流程为:系统上电后,进行一系列初始化设置,如 GPIO 初始化、时钟初始化、PWM 初始化、串口通信初始化、ADC 初始化等,配置完成后,这些函数便可以在后续程序中直接调用。其中 PWM 产生三路波形,两路互补,一路独立。独立波形占空比 50%,用于驱动电导率测量电路,互补波形与 DA 输出配合控制 AD 采样频率,进行温度和电导率数据的采集,随后对数据进行平均值滤波,通过串口函数保存至数组并进行发送。软件工作流程如图 4 所示。

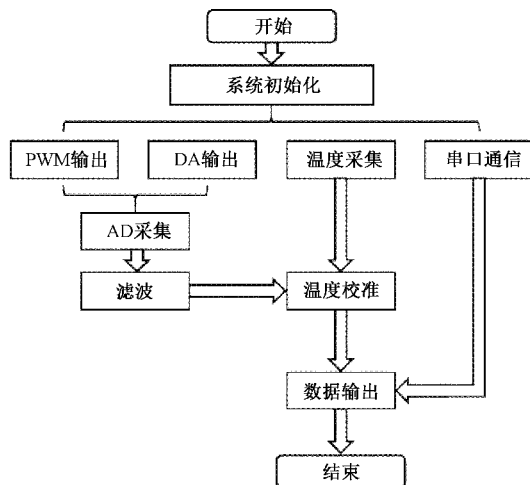


图 4 软件工作流程

各软件流程的具体功能如下所述。

1) 系统初始化

对于刚上电的系统,所有元件都是默认设置状态。如果想要系统正常运行,首先需要做的便是对系统各个部件做初始化配置。系统初始化选择系统时钟震荡频率 84 MHz,还有系统必要的 GPIO 口初始化、串口初始化、PWM 初始化等。完成初始化配置后,这些功能就可以再后面的程序中直接调用函数进行操作。

2) PWM 信号产生

由软件输出占比 50% 的互补的 PWM1 和 PWM2,以及占比 50% PWM0,用于驱动电导率测量电路以及采样电路。

3) DA 信号输出

基于 STM32F1 系列支持库、ST 标准库,通过 CPU 输出的 DA 控制信号控制 ADA4077-2 运算放大器产生 +10 V 和 -10 V 电压,CPU 产生的 PWM0 控制在 ADA4077-2 输出的 +10 V 和 -10 V 电压之间跳变,然后由 ADG1419 产生电导池激励方波。

4) 滤波设计

本装置采用的滤波方式是软件滤波,即取极值平滑滤波法。将采集到的电导率数据通过软件放到一个数组中,然后进行冒泡排序,最后去掉适当数量的最大值和最小值,求剩余一组电导率数据的平均数。

5) 温度采集及校准

温度对溶液的电导率测量影响极大。本文通过 Pt1000 以及温度采集电路,使用 CPU 的 ADC 引脚进行采集,通过程序计算转换成当前温度的值,再利用温度和电阻率的关系公式进行温度的软件校准。

$$k_{t_1} = k_{t_0} [1 + \beta_1(t_1 - t_0) + \beta_2(t_1 - t_0)^2] \quad (1)$$

式中: k_{t_1} 为 t_1 温度下溶液的电导率; k_{t_0} 为温度 t_0 下溶液的电导率; β_1 和 β_2 是溶液电导的温度系数。为了使不同温度下测得的电导率的值具有比较溶液导电能力的意义,通常将测量的电导率换算为 25 °C 的值^[12]。如果测量温度是其他值,可以通过温度补偿来调整测量值。当测量溶液为电解质较少的高纯水时,温度补偿系数偏离上述公式较大。

本文通过 Pt1000 以及温度采集电路,使用 CPU 的 ADC 引脚进行采集,通过程序计算转换成当前温度的值,再利用温度和电阻率的关系公式进行温度的软件校准。

6) 串口通信

串口是微处理器最常见的外设,基本上所有 MCU 都带有串口,STM32F1 系列最多提供 5 路串口。串口程序初始化包括管脚复用设置、管脚时钟开启、中断设置及串口通信参数设置。本装置串口通讯时波特率为 115 200 bit/s、停止位为 1 位、数据长度为 8 位、不使用奇偶校验。通过信号量接受触发中断,从而控制串口数据的收发。

7) AD7190 初始化

AD7190 是一款适合高精度测量的低噪声完整模拟前

端,适用于本设计中的电导率数据转换。片内通道序列器可以使能多个通道,并进行顺序转换,初始化配置包含通道选择、转换顺序、缓冲模式、转换模式以及读取模式。

3 实验验证

在现有工艺条件下,本设备氧化池最终体积为 0.49 mL,可以通过对比实验验证氧化池体积对氧化时间和测量精度的影响。氧化时间的测定可以使用任意有机碳溶液进行测试,通过电导率曲线来判断氧化反应起止时间,只需保证测量条件相同即可^[13]。测量精度的验证有两种方法:参比溶液法和比较法。参比溶液法是已知标准液有机碳浓度,根据测量得出的测量值与真值之差,可以得到使用不同体积氧化池时的测量精度。比较法是使用另一款高精度仪器进行对比测量,来确定不同体积氧化池的精确度^[14]。比较法受限于其他产品对于不同体积氧化池的兼容性差,不方便操作,故本文采用参比溶液法。使用国标规定的有机碳标准溶液(有机碳含量为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)进行稀释后,得到 TOC 值为 500×10^{-9} 的测试用原水。

在室温(25 °C),相同工作条件下,参考市面上其他两种仪器的氧化池体积,制作了另外两种体积的氧化池,对同一份有机碳样本进行检测。

3.1 不同体积氧化池氧化时间对比测试

为了验证氧化池体积对氧化反应速率的影响,分别以市面上两款主流产品的氧化池体积为例,制作了二个氧化池模型 A 和 B,C 为本课题使用的氧化池,其型号参数如表 1 所示。

表 1 氧化池型号

氧化池标号	管内径/mm	管长/mm	容积/mL
A	4	150	1.885
B	6	100	2.827
C	5	25	0.490

在 25 °C 室温下,取 3 份 500×10^{-9} 的标准液,每份约 100 mL,放置于仪器取液器中,电导率采样周期为 1.5 s,绘制电导率变化曲线后,以电导率曲线拐点作为氧化反应起始点,多次测量取平均数,最终得到 3 种体积氧化池氧化反应时间,如图 5 所示。

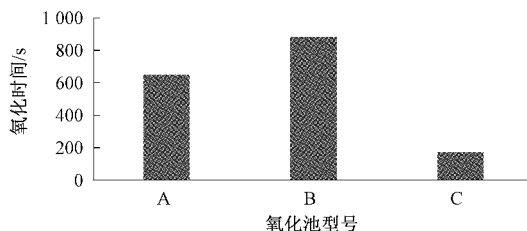


图 5 氧化时间对比

A 型号氧化池完全氧化所需时间约为 660 s,B 型氧化

池完全氧化所需时间约为 880 s, C 型氧化池完全氧化所需时间约为 170 s, 可以看出, 越小的氧化池体积, 超纯水所需氧化时间越短, 设备工作效率也就越高, 由于氧化池内需要加入电导率测量电极以及设计进出水口, 在现有工艺条件下, 0.49 mL 是能够实现的最小体积。

3.2 不同体积氧化池测量精度对比

在 25 °C 室温下, 相同工作条件, 取 3 份 500×10^{-9} 的标准液, 每份 100 mL, 放置于仪器取液器中, 电导率采样周期为 1.5 s, 分别使用 3 种型号的氧化池进行电导率测量, 每种型号测量 3 次取电导率平均值, 测试结果如表 2~4 所示。

表 2 氧化池 A 测试数据

氧化前电导率	氧化后电导率	TOC 值	误差率/%
0.71	4.033	501	+0.002

表 3 氧化池 B 测试数据

氧化前电导率	氧化后电导率	TOC 值	误差率/%
0.715 1	4.069 9	505.01	+0.010

表 4 氧化池 C 测试数据

氧化前电导率	氧化后电导率	TOC 值	误差率/%
0.778 6	4.069 9	497.48	-0.005

从表中看出, 不同氧化池体积下, 误差率均小于 0.03%, 故可以认为, 氧化池体积与电导率测量精度之间没有明显的相关性, 为了使设备具有最高的检测效率, 氧化池体积越小越好。

通过以上实验, 可以证明氧化池的体积越小, 氧化反应效率越高, 而且可以适当地缩减管路润洗时间, 达到设备高效工作的目的, 且测量精度不受影响, 故可以认为, 在工艺条件的约束下且满足设计要求的情况下, 应当尽可能地缩小氧化池体积。

4 结 论

本文设计了一种紫外氧化法和电阻法相结合的适用于超纯水 TOC 检测的装置, 创新改良了氧化池体积, 并通过一系列对比实验证实了如下结论: 体积越小, 氧化反应效率越高, 且测量精度不受影响。使用了带温度补偿的双极性方波驱动电导率测量系统^[15], 基于 STM32 芯片, 通过软硬件设计实现了温度补偿、信号输出、数据采集、数据显示等功能, 有效地提高了检测效率和精度。

参考文献

- [1] 肖炜, 章晓春. 紫外氧化—非分散红外吸收测定源水中总有机碳[J]. 广州化工, 2011, 39(11): 119-121, 142.
[2] 刘岩, 朱萃. 利用发光技术测量海水总有机碳 (TOC)

技术研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(3): 123-126.

- [3] 闻瑞梅, 陈胜利. 控制超大规模集成电路用水中的溶解氧和总有机碳浓度的研究[J]. 电子学报, 2001(8): 1009-1012.
[4] 徐惠忠, 徐滋秋. 对总有机碳分析仪国产化问题的思考[J]. 分析仪器, 2008(4): 51-56.
[5] 蔡声波, 黄霖. 一种基于两电极体系的电导率检测系统[J]. 机电工程, 2019, 36(2): 158-162.
[6] 吴鹏, 汪善盛. 水质监测系统研究[J]. 现代电子技术, 2019, 45(13): 122-126.
[7] 季红梅, 陆璐, 邵微维, 等. 总有机碳在线监测仪使用及溯源现状[J]. 化学分析计量, 2021, 30(6): 89-93.
[8] 祁建广, 李宝营, 李仁庆. 低功耗水质电导率测量仪设计[J]. 仪表技术与传感器, 2017(5): 49-52.
[9] 宋丽娟, 祁欣. 基于同步采样方法的电导率测量系统设计[J]. 电子测量技术, 2017, 40(3): 35-39.
[10] 周念, 黄云志, 杨双龙. 并行激励的电磁流量计电导率测量系统研制[J]. 电子测量与仪器学报, 2020, 34(10): 115-122.
[11] 付广伟, 陈瀚, 张宏扬. 基于紫外/三维荧光的海水总有机碳浓度测量[J]. 仪器仪表报, 2020, 41(12): 192-198.
[12] 柯丽, 刘晶. 基于磁感应的水质电导率检测系统研究[J]. 国外电子测量技术, 2016, 35(2): 70-76.
[13] JUNG J, JYHIEON P, BO-HYUN K, et al. Ultra-low concentration of total organic carbon in ultra-pure water using ion-exchange resin embedding silanized magnetic nanoparticles[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 92(23): 11-17.
[14] HASSAN S, JALAL R, KHOSROW F. Hydrolysis and oxidation of sodium toluene sulfonate in sub-/supercritical water in the presence of CO₂ or H₂O[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 107: 61-68.
[15] HAN L, JIN H, HYUN S. Enhancing the total organic carbon measurement efficiency for water samples containing suspended solids using alkaline and ultrasonic pretreatment methods [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 90: 20-28.

作者简介

王思华, 硕士研究生, 主要研究方向为仪器仪表的嵌入式开发及其测试技术。

E-mail: 290731185@qq.com

秦浩华, 副教授, 主要研究方向为嵌入式系统设计及嵌入式 Linux。

E-mail: qhh@qust.edu.cn

郭蓝天, 副教授, 主要研究方向为基于人工智能的大数据挖掘。

E-mail: rcglt@163.com