

# 总有机碳分析仪信号处理算法的分析

任洪亮

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 研制基于高温燃烧氧化-非分散红外吸收法测定水中总有机碳(TOC)的分析仪. 叙述仪器的核心器件和 workflow, 并对影响检测结果的红外检测算法进行分析. 实验结果表明: 利用快速傅里叶变换对测量信号进行曲线平滑降噪的效果较好, 取平滑处理后的曲线峰高作为二氧化碳浓度测量值能够消除气流速不稳对测量结果的影响; TOC 分析仪测量时间小于 5 min, 同时满足实验室测量和在线监测的时间要求, 并具有较低的成本.

**关键词:** 总有机碳分析仪; 红外检测; 峰值法; 积分法

**中图分类号:** X 853

**文献标志码:** A

近年来, 我国水污染事故频频发生<sup>[1-2]</sup>. 评价水体有机物污染程度的常用指标有化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)<sup>[3]</sup>、高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)<sup>[4]</sup>、五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)<sup>[5]</sup>和总有机碳(TOC)<sup>[6]</sup>. TOC 以碳含量来表示水体中有机物总量, 在催化剂作用下, 各种有机物的高温燃烧氧化效率相对都很高, 因而, TOC 能较全面准确地反映水体中总有机物的含量. 2003 年, 国家环保总局等四部委正式把 TOC 列入污染当量值表<sup>[7]</sup>. 2007 年, 我国开始实施的《生活饮用水卫生标准》规定, 总有机碳参考指标及限值为 5 mg · L<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>. 2000 年, 环保总局发布《环境监测仪器发展指南》, 将 TOC 分析仪列为我国重点发展的仪器<sup>[9]</sup>. TOC 分析仪作为一种较为新型的环境在线监测仪器, 其研发涉及化学、热物理、流体力学和红外探测等技术, 是一个较为复杂的课题. 马康等<sup>[10]</sup>对 TOC 分析技术及仪器的计量标准现状作了较为详细的叙述; 郭可勇等<sup>[11]</sup>利用基于湿法氧化法的岛津 TOC 分析仪, 研究了氧化剂、酸、曝气时间和水样保存等因素对测定结果的影响; 徐惠忠等<sup>[12]</sup>研制了利用磷酸和过硫酸钠氧化水样, 电导检测器检测电导率的 TOC 分析仪; Peterson 等<sup>[13]</sup>通过改用高灵敏度探测器等技术手段, 提高了高温燃烧法 TOC 分析仪的性能; De Troyer 等<sup>[14]</sup>将 TOC 分析仪和同位素比质谱计联用, 测定了土壤中碳的同位素, 展示了 TOC 分析仪在新领域的应用价值. 本文基于高温燃烧氧化-非分散红外吸收法测定水中总有机碳的原理, 自行研制了 TOC 分析仪, 叙述了检测仪的工作流程, 特别是对影响检测结果的红外检测算法进行了分析和实验验证.

## 1 TOC 分析仪工作流程

研制的 TOC 分析仪以国家环境保护标准 HJ 501—2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》为原理. 其工作流程如图 1 所示. 整个测量时间一般小于 5 min.

水样中一般同时存在有机碳和碳酸盐等无机碳(IC). TOC 分析仪预先将水样酸化曝气, 使各种无机碳分解生成二氧化碳而被载气吹除, 总有机碳 TOC 为总碳 TC 与无机碳 IC 的差值. 曝气过程会导致水样中挥发性有机物的损失, 因此, 上述方法实际测定的是不可吹出的有机碳值(NPOC), 但一般水样

**收稿日期:** 2013-05-03

**通信作者:** 任洪亮(1980-), 男, 副教授, 主要从事光电检测及光学微操控仪器研发的研究. E-mail: renhongliang@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 福建省泉州市科技计划项目(2012Z95)

中挥发性有机物含量较小,因而测量误差可以忽略不计. 水样经过酸化曝气后,被注入到高温石英管中,使有机化合物在 Pt 催化器的作用下转化为 CO<sub>2</sub>. 含有 CO<sub>2</sub>、水蒸气和载气的混合气体经电子冷凝器除水,以消除水蒸气对 CO<sub>2</sub> 检测的干扰,送入非分散红外气体检测模块(non-dispersive infrared, NDIR)以测定混合气体中 CO<sub>2</sub> 的浓度,NDIR 模块将 CO<sub>2</sub> 浓度信号输入到单片机中进行数据处理和工作曲线建立. 建立工作曲线后,TOC 分析仪可以根据测定的 CO<sub>2</sub> 浓度推算出水样中 TOC 的浓度.

TOC 分析仪核心元器件包括进样器、高温燃烧管和非分散红外检测器. 选择顺序注射系统作为进样器,顺序注射系统体积小巧,易于装配到实验室及在线 TOC 分析仪中,并具有程序调节进样体积的功能. 高温燃烧管为石英管,装配在高温炉中. 高温炉设定中心温度为 680 ℃,以保证有机物的催化转换效果,同时保护高温炉内的石英管和贵金属催化剂,延长两者的使用寿命. 而且相比有些厂家所用的 900 ℃或者更高温度,能耗也有所降低. CO<sub>2</sub> 气体对 4.3 μm 红外光的吸收与其浓度的关系,符合 Lambert-Beer 定律. 因此,利用窄带滤光片构建的非分散红外检测模块可以检测气体中 CO<sub>2</sub> 的浓度,模块成本较低,体积小巧.

## 2 CO<sub>2</sub> 检测算法分析

TOC 分析仪的核心问题就是有机物的高效转化和 CO<sub>2</sub> 的精确检测. 对于前者,主要是高效催化剂材料和结构的研制;对于后者,主要是选择合适的检测算法以降低误差及获得真实的 CO<sub>2</sub> 浓度信号.

NDIR 检测器由广谱红外光源、流通气室、二元热释电检测器和电路组成. 二元热释电探测器前配置透射波长分别为 4.3、4.0 μm 的滤光片,4.3 μm 滤光片用于检测经 CO<sub>2</sub> 吸收后的光功率 I<sub>t</sub>,4.0 μm 滤光片用于监测光源输出功率 I<sub>0</sub>. 利用比值 I<sub>t</sub>/I<sub>0</sub> 来分析 CO<sub>2</sub> 浓度,可以消除信号电压值易受光源输出功率以及电路放大倍数波动的影响.

导致 CO<sub>2</sub> 浓度测量误差的一个重要因素,是载气不纯引起的仪器基线偏移(一般为上移). 碱石灰是氢氧化钙与氢氧化钠(或钾)的混合物,极易吸收水分和二氧化碳. 因此,可以在载气气路(石英管之前)加入碱石灰来消除载气中的 CO<sub>2</sub>,从而消除载气不纯引入的误差.

影响 CO<sub>2</sub> 浓度测量的另一个关键问题,是气体经过 NDIR 模块时流速不稳. 这包括载气不稳,测量时载气流速与建立工作曲线时流速不一致(不妨定义为流速设置不当),管路堵塞引起的流速变化,以及水样滴落到石英管内催化剂上时,水样在高温下迅速汽化导致流速快速变化. 同时,由于混合气体在流过后续管道的过程中,CO<sub>2</sub> 具有扩散行为,NDIR 模块检测到的并不是一个理想的脉冲信号.

利用邻苯二甲酸氢钾(KHP)配置的 TOC 浓度为 40 mg · L<sup>-1</sup> 水样进行实验,NDIR 模块输出信号,如图 2 所示. 图 2 中,实线表示 NDIR 模块原始测量数据;点划线为 SG 算法平滑处理所得的曲线,SG 算法实际上是利用最小二乘法对数据进行卷积平滑;虚线为利用快速傅里叶变换算法进行低通滤波得到的平滑曲线;点线表示 NDIR 测量数据的高斯拟合曲线. 由图 2 可知:NDIR 模块输出信号有较大的噪声,通过直接取曲线峰值(即曲线最大值)来衡量 CO<sub>2</sub> 浓度会有很大的偶然误差.

在频率域中,用抛物线型低通滤波器  $w(f)$  去除频率高于  $f_c$  的高频成分,是实现降噪平滑的常用技术. 即

$$w(f) = \begin{cases} 1 - (f/f_c)^2, & 0 \leq f \leq f_c, \\ 0, & f > f_c. \end{cases} \quad (1)$$

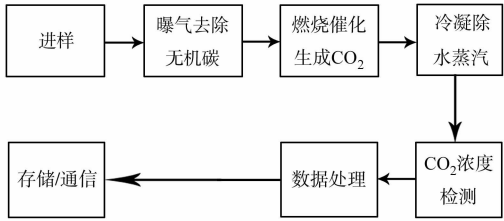


图 1 总有机碳分析仪工作流程图  
Fig. 1 Flowchart of total organic carbon analyzer

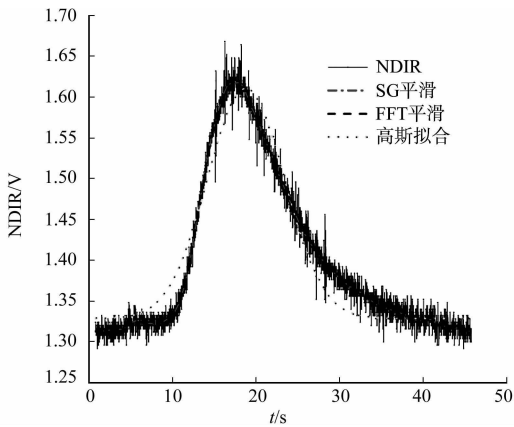


图 2 曲线平滑及高斯拟合  
Fig. 2 Curve smoothing and Gaussian fitting

式(1)中:截止频率  $f_c = \frac{1}{n\Delta t}$ ,  $n$  为 FFT 的数据点数,  $n=50$ ,  $\Delta t$  为相邻数据点的时间间隔,  $\Delta t=0.02\text{ s}$ .

由图 2 可知:FFT 低通滤波平滑处理得到的曲线和 SG 算法平滑处理得到的曲线几乎完全重合,并且和原始数据轮廓符合得非常好.这说明 SG 算法和 FFT 低通滤波都能实现曲线降噪平滑,NDIR 模块输出信号中的噪声主要是电路的高频噪声.对经 FFT 低通滤波降噪平滑处理后的曲线取最大值,就可以得到  $\text{CO}_2$  的浓度,称之为峰高法.对 TOC 浓度为  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水样进行 6 次实验,相对标准偏差为 2.14%,说明峰高法能够满足行业标准.

对信号波包进行高斯拟合是信号处理常用方法.由图 2 可知:NDIR 模块原始测量数据  $u(t)$  并不符合正态分布,实测信号上升较快,并存在一定的拖尾现象.这主要原因是水样在高温下迅速汽化导致流速快速变化以及  $\text{CO}_2$  在气路中的扩散混合.如果将  $u(t)$  对时间  $t$  进行积分,即根据信号波包的面积来分析  $\text{CO}_2$  浓度,在气路不稳时会存在较大误差.一个可能的改进方案是在 NDIR 模块前配置流量传感器,以测量  $\text{CO}_2$  和载气混合气体到达 NDIR 模块时的流速  $v(t)$ ,单片机将  $u(t)$ ,  $v(t)$  对时间  $t$  进行积分来分析  $\text{CO}_2$  的浓度,这样能消除流速不稳的影响,并且对所有经过 NDIR 模块的  $\text{CO}_2$  都进行了测量和计算,原则上精度应该更高,但是一个质量流量计价格在数千元,这将极大地提高 TOC 分析仪的价格.由于 NDIR 的输出信号不是高斯分布,FFT 平滑相比高斯拟合保留了更多的细节,能较好地体现 NDIR 信号的真实分布<sup>[15]</sup>,同时考虑到单片机的程序复杂性和计算时间<sup>[16]</sup>,本仪器初步选用了速度较快、普适性强的 FFT 算法进行信号平滑降噪;然后,取平滑曲线峰值来检测  $\text{CO}_2$  浓度.这样既避免了气体流速波动的影响,并具有较低的成本,更易于 TOC 分析仪的推广普及.

3 工作曲线建立和蔗糖测试

利用研制的 TOC 分析仪测量了蒸馏水(TOC 浓度为  $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),以及用 KHP 配置的 TOC 浓度为 10,20,30,40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的水样,测量数据如图 3 所示.由图 3 可知:NDIR 模块测量值与水样中有机物浓度成正比;在低 TOC 浓度下,所建立的工作曲线线性度较好.

蔗糖可以用来进行 TOC 测试.用分析纯蔗糖配置浓度为  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 TOC 测试水样,测量数据曲线如图 4 所示.测量 6 次的相对标准偏差为 2.38%,可见本 TOC 分析仪测量重复性较好.

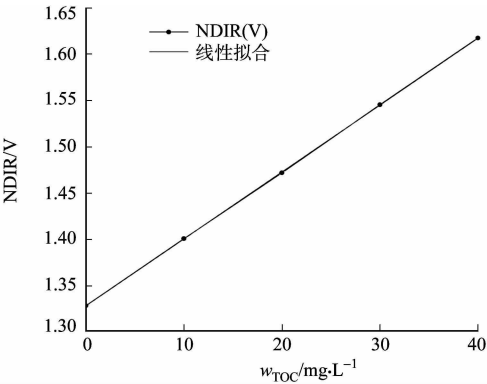


图 3 TOC 分析仪工作曲线  
Fig. 3 Working curve of TOC analyzer

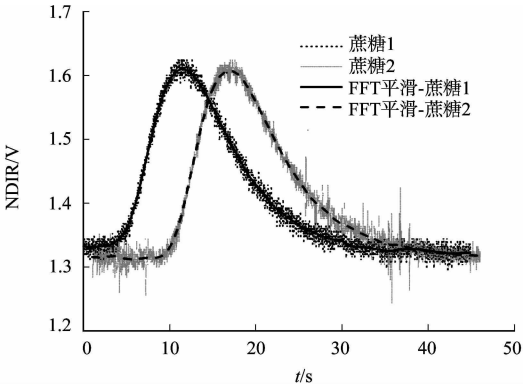


图 4 蔗糖测试曲线  
Fig. 4 Measured curve of sucrose

4 结束语

根据燃烧氧化-非分散红外吸收法研制了 TOC 分析仪,采用了 680 ℃催化燃烧方法,以保证有机物的催化转换效果,并保护石英管和贵金属催化剂,延长两者的使用寿命. NDIR 模块输出信号中的噪声主要是高频噪声,SG 算法和 FFT 低通滤波都能实现曲线降噪平滑.本 TOC 分析仪选用了 FFT 低通滤波后的平滑曲线找峰值的方法进行  $\text{CO}_2$  浓度检测,避免了气体流速的波动对检测结果的影响,同时成本较低,易于推广普及.同时,对分析纯蔗糖配置的 TOC 测试水样进行了验证,测量重复性较好.

参考文献：

[1] 中华人民共和国环境保护部. 2011 年中国环境状况公报[R]. 北京：中华人民共和国环境保护部，2012：4-14.

[2] 周真明，沈春花，张佳发. 山美水库流域沉积物中重金属污染现状评价[J]. 华侨大学学报：自然科学版，2009，30（4）：454-457.

[3] 北京化工研究院. GB 11914—1989 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京：中国标准出版社，1989：1-6.

[4] 北京环保监测中心. GB 11892—1989 水质 高锰酸盐指数的测定[S]. 北京：中国标准出版社，1989：1-6.

[5] 沈阳市环境监测中心站. HJ 505—2009 水质 五日生化需氧量（BOD<sub>5</sub>）的测定 稀释与接种法[S]. 北京：中国环境科学出版社，2009：1-16.

[6] 大连市环境监测中心. HJ 501—2009 水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法[S]. 北京：中国环境科学出版社，2009：1-9.

[7] 国家发展计划委员会，财政部，国家环境保护总局，等. 排污费征收标准管理办法[EB/OL]. （2003-02-28）[2013-04-28]. <http://www.zhb.gov.cn/epi-sepa/zcfg/w3/ling2003-31.htm>.

[8] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京：中国标准出版社，2006：1-12.

[9] 国家环境保护总局. 环境监测仪器发展指南[EB/OL]. （2000-12-08）[2013-04-28]. [http://www.zhb.gov.cn/info/gw/huanfa/200012/t20001208\\_78819.htm](http://www.zhb.gov.cn/info/gw/huanfa/200012/t20001208_78819.htm).

[10] 马康，谷雪蕾，黎朋. 总有机碳（TOC）分析技术及仪器的计量标准现状[J]. 中国计量，2011（5）：94-96.

[11] 郭可勇，刘明，张维. 总有机碳分析仪测定原理及测定影响因素[J]. 电力与电工，2009（2）：11-13.

[12] 徐惠忠，付万年，徐滋秋，等. 便携式总有机碳（TOC）分析仪的设计与研制[J]. 中国仪器仪表，2008（8）：73-75.

[13] PETERSON M L, LANG S Q, AUFDENKAMPE A K, et al. Dissolved organic carbon measurement using a modified high-temperature combustion analyzer[J]. Marine Chemistry, 2003, 81(1/2): 89-104.

[14] DE TROYER I, BOUILLON S, BARKER S, et al. Stable isotope analysis of dissolved organic carbon in soil solutions using a catalytic combustion total organic carbon analyzer-isotope ratio mass spectrometer with a cryofocusing interface[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010, 24(3): 365-374.

[15] 龚华平，吕志伟，林殿阳. 激光光强分布测量中 CCD 数字图像的预处理[J]. 光电子·激光，2007，18（1）：125-127.

[16] 谭小丹，陈亚明，邓亲恺. 数字血压计的软件系统研制[J]. 中国医学物理学杂志，2007，17（3）：150-151.

# Total Organic Carbon Analyzer and Detection Algorithm

REN Hong-liang

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** A total organic carbon analyzer using high temperature catalytic oxidation technique and non-dispersive infrared absorption method according to Lambert-Beer law is developed. Essential components and workflow are described. The infrared detection algorithm that has influence on detection results is analyzed. The experimental results prove that the noise of the measured signal caused by gas flow rate instability can be eliminated using fast Fourier transform. Carbon dioxide concentration can be measured by finding the peak height of the smoothed curve. The measurement time of the low-cost TOC analyzer is less than 5 minutes, so it can be used as laboratory instrument and on-line monitoring equipment.

**Keywords:** TOC analyzer; infrared detection; peak height; integration method

（责任编辑：黄晓楠      英文审校：吴逢铁）