

质子转移反应-飞行时间质谱仪控制器设计

张超凡,任标,付玉,赵忠俊,赵世平

(四川大学 制造科学与工程学院,四川 成都 610065)

摘 要: 为了实现对质子转移反应-飞行时间质谱仪的集中控制,满足仪器控制要求,设计了基于 ARM 内核微控制器 STM32F407 和实时嵌入式操作系统 $\mu\text{C}/\text{OS-III}$ 的质子转移反应-飞行时间质谱仪控制器。控制器通过 TCP/IP 协议建立与上层应用软件的通信,并采用自定义命令格式实现对高压电源、分子泵、质量流量计、射频电源、进样温度的控制和真空度的测量以及仪器的状态监控等功能。

关键词: 质子转移反应-飞行时间质谱仪;STM32; $\mu\text{C}/\text{OS-III}$;TCP/IP

中图分类号: TH843 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5276(2020)03-0187-05

Design of Controller for Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometer

ZHANG Chaofan, REN Biao, FU Yu, ZHAO Zhongjun, ZHAO Shiping

(College of Manufacturing Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To implement the centralized control of proton transfer reaction-time-of-flight mass spectrometer and meet the requirements of instrument control, a proton transfer reaction-time-of-flight mass spectrometer controller based on ARM core microcontroller STM32F407 and real-time embedded operating system $\mu\text{C}/\text{OS-III}$ is designed. In the controller, it is communicated with the upper application software through the TCP/IP protocol, and the custom command format is used to implement the control of the high voltage power supply, the molecular pump, the mass flow meter, the RF power source, the injection temperature, the vacuum degree, and the state of the instrument.

Keywords: PTR-TOF-MS; STM32; $\mu\text{C}/\text{OS-III}$; TCP/IP

0 引言

质谱法是一种通过对样品进行离子化,获得离子质荷比用于分析的一种分析方法,其主要通过质谱仪完成分析过程。飞行时间质谱仪(time of flight mass spectrometer, TOF-MS)是一种通过测量离子在质量分析器中的飞行时间来获得离子质荷比的分析仪器,具有分析速度快、灵敏度高、分辨率高和理论质量检测无上限等优点^[1],是一种应用广泛的质谱仪器。质子转移反应质谱(proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS)是一种化学软电离质谱技术,专门用于挥发性有机物(VOCs)的实时在线测量,具有不需要定标、灵敏度高、测量速度快的优点^[2]。PTR-MS技术和飞行时间质量分析器结合起来,能够发挥两种技术的优势,可应用于大气环境监测、医疗诊断、化工生产、农业种植等领域^[3]。

在质子转移反应-飞行时间质谱仪(PTR-TOF-MS)的研制过程中,面临着仪器结构复杂、外围设备多、信号类型多、部分控制指标要求高、难以集中控制的问题,且仪器涉及高电压和真空,存在设备安全问题。为了解决以上问题,满足仪器研制的需要,设计了基于 STM32 和 $\mu\text{C}/\text{OS-III}$ 的 PTR-TOF-MS 的控制器,并在实验室自行研制的

PTR-TOF-MS 上进行应用。

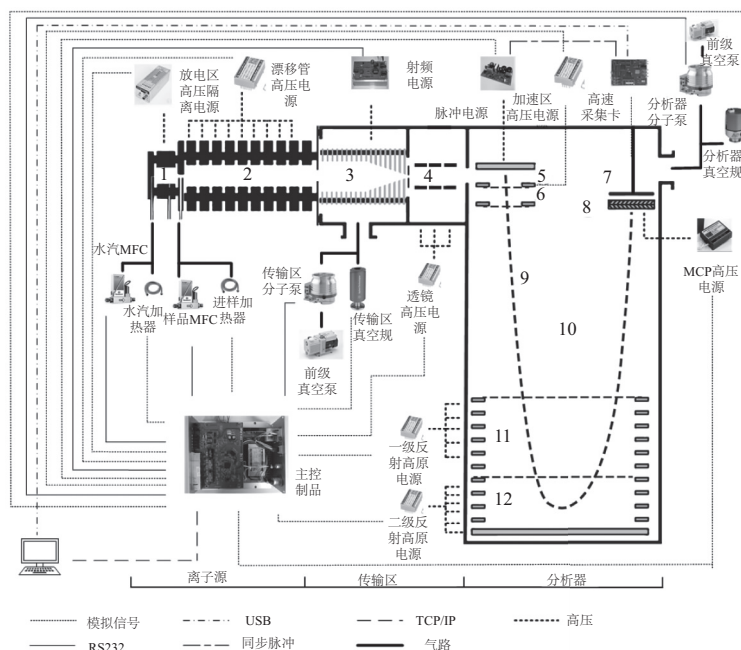
1 PTR-TOF-MS 仪器结构及原理

PTR-TOF-MS 主要由离子源、传输区、质量分析器等部分组成^[4],仪器结构如图 1 所示。离子源结构上包括空心阴极放电区和漂移管区两部分。利用质子转移反应原理将从质量流量计(mass flow controller, MFC)进入的样品离子化。样品离子化后进入传输区,经过离子漏斗和离子透镜的调制进入质量分析器,其中离子漏斗施加有频率为 1.8 MHz,峰-峰值 300 V 的射频电压,在离子透镜的电极上施加直流高压。质量分析器是 PTR-TOF-MS 的核心部分,内部包含脉冲加速区、直流加速区、无场飞行区、反射区等多级电场,通过测量离子在电场中的飞行时间来获得其质荷比。仪器整个测量工作过程如图 2 所示。仪器工作时内部需要由前级泵和分子泵提供高真空环境(10^{-4} Pa)。

仪器外围包含高压电源、脉冲电源、射频电源、流量计、真空规、加热器、分子泵等辅助设备。控制器用于实现对这些外围设备的控制以及与上层应用软件通信、仪器状态的监测等功能,在仪器的研制和使用过程具有重要作用。

基金项目: 国家自然科学基金(21605107)

第一作者简介: 张超凡(1991—),男,河南洛阳人,硕士研究生,研究方向为分析仪器研发。



1—放电区;2—漂移管;3—离子漏斗;4—离子透镜;5—脉冲加速区;6—直流加速区;7—阳极接收板;
8—微通道板;9—离子飞行轨迹;10—无场飞行区;11—一级反射区;12—二级反射区。

图1 PTR-TOF-MS 仪器结构



图2 PTR-TOF-MS 工作过程

2 硬件设计

2.1 控制器设计要求

PTR-TOF-MS 在研制过程中根据仪器设计需求对

控制器的具体要求如下:1) 能够实现对仪器设备的集中控制,并能够获取电压、真空度、流量、温度、分子泵工作状态等信息;2) 与上层应用软件要保证可靠且实时通信,能够及时响应命令;3) 高压电源控制误差要 $\leq \pm 0.1\text{ V}$;4) 进样温度控制误差 $\leq \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度控制范围为室温 $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,且连续可控;5) 关键参数能够修改、存取。

2.2 控制器电路设计

为了满足仪器对控制系统的要求设计了 PTR-TOF-MS 控制器,硬件框图如图3所示。

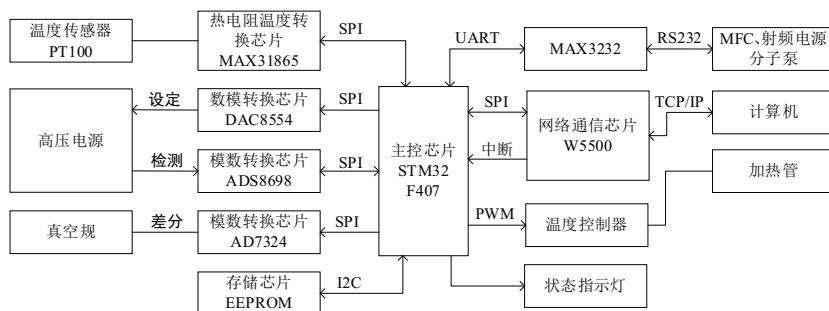


图3 PTR-TOF-MS 控制器硬件框图

PTR-TOF-MS 控制器主控芯片采用以 ARM CortexM4为内核的 32 位微控制 STM32F407VET6,其具有最高 168 MHz 的主频,内部包含通用异步收发器(universal asynchronous receiver/transmitter, UART)、串行外设接口(serial peripheral interface, SPI)、直接内存存取控制器(direct memory access, DMA)、通用输入输出(general purpose input output, GPIO)、通用定时器等片内外设^[5],处

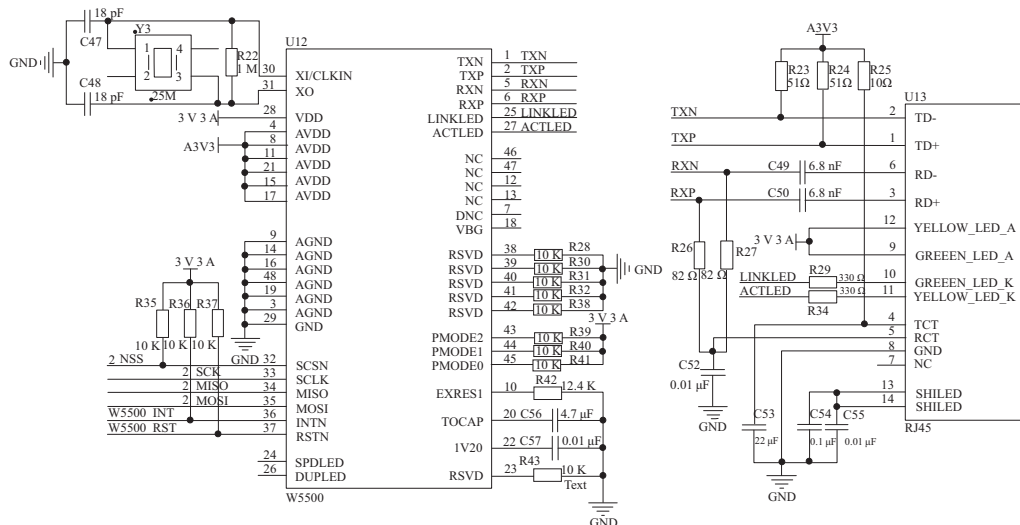
理器性能和片内外设资源能够满足仪器对控制器集中控制的要求。MAX3232 是低压差 RS-232 收发器,用于实现分子泵、MFC、射频电源与主控芯片的通信。

高压电源控制电压均为 0~10 V,检测电压有 0~10 V 和 0~-10 V 两种范围。为保证 0.1 V 的检测和控制精度,选用集成 4 路输出的 16 位数模转换芯片 DAC8554 和支持双极性输入的 18 位数模转换芯片 ADS8698。

仪器真空规选用 Agilent 的皮拉尼真空规 PVG-500, 其能够实现 $10^5 \text{ Pa} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 真空测量范围, 输出信号范围为 $0 \sim 10.3 \text{ V}$ 。为减小共模干扰, 使用支持 $0 \sim 12 \text{ V}$ 输入范围和差分输入的模数转换芯片 (AD7328 芯片) 用于真空度的测量。控制器关键参数, 如 IP 地址、端口号、分子泵启动的阈值真空度、高压电源初始电压等存储在 EEPROM

芯片 AT24C04 中, 存储容量为 512 Byte。

TCP/IP 协议是面向连接的可靠通信协议, 能够提供可靠和高速的数据收发^[6], 因此选用集成 TCP/IP 硬件协议栈的网络通信芯片 W5500, 用于控制器和上层应用软件的通信。网络通信模块电路如图 4 所示, STM32 和 W5500 通过中断和 SPI 通信实现数据收发。



μC/OS-III提供的内核函数 OSTimeDlyHMSM 实现软件延时,延时周期为 100 ms。OSTimeDlyHMSM 的使用能够使得 μC/OS-III在延时期间调度执行其他任务,提高 CPU 的利用率。

本文中串口设备通信的波特率均为 38 400 bps,单次通信字节数为 8 Byte~25 Byte。为减小 CPU 负荷,将串口设置成 DMA 传输方式,收发过程如图 7 所示。数据接收后调用内核函数 OSTaskQPost 向任务 4 发送任务消息,由任务 4 完成串口数据解析。

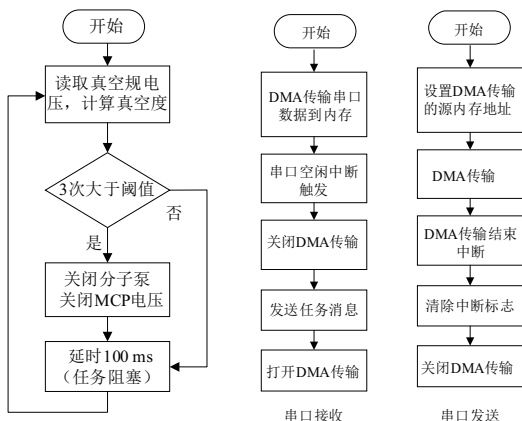


图 7 仪器安全监测过程和串口数据传输流程

3.4 模糊 PID 温度控制

任务 5 用于进样温度的控制,在执行温度控制命令时会从阻塞变为运行态。温度控制算法采用模糊 PID,能够实现 PID 自整定,抑制超调,提高温度控制稳态精度^[8]。

模糊 PID 温度控制的流程如图 8 所示。设定温度和测量温度相减后,获得温差 e ,同时计算温差的时间变化量 de/dt 。模糊规则库根据 e 和 de/dt 进行模糊推理,计算 PID 参数 K_p 、 K_i 、 K_d 的修正量,进行 PID 参数整定。PID 控制器根据修正后的参数计算占空比,由通用定时器输出 PWM 信号,用于温度控制。PID 参数的初始值设定为 $K_p=5$ 、 $K_i=0.5$ 、 $K_d=0.5$,温度采样周期 500 ms, e 和 de/dt 采用三角形法进行模糊化处理。

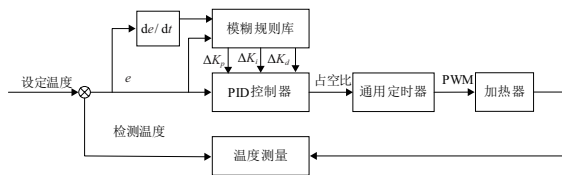


图 8 模糊 PID 控制流程

4 实验测试

4.1 高压控制测试

电压控制精度测试使用五位半万用表对输出为 0~1 kV 的高压电源进行标定,获得 100 组 DAC 编码值和输出电压的对应关系。然后分别使用最小二乘拟合法和分段线性插值法进行电压控制精度验证,测试数据如表 1 所示。

表 1 高压电压控制精度测试 单位:V

设定电压	最小二乘法		分段线性法	
	实测电压	电压控制误差	实测电压	电压控制误差
100	100.45	0.45	100.02	0.02
300	300.28	0.28	299.96	-0.04
500	500.00	0.00	500.01	0.01
800	799.80	0.20	800.04	0.04
900	899.70	-0.30	899.98	-0.02

测试结果表明用最小二乘法进行电压设定难以达到 ± 0.1 V 的控制精度,而分段线性插值法能够实现比较准确电压设定,满足仪器对高压电源的控制要求。

4.2 网络通信测试

使用网络调试工具向控制器连续发送网络连接测试命令,测试网络通信的通信速率和稳定性。命令发送周期 1 ms,测试时间 30 min(图 9)。

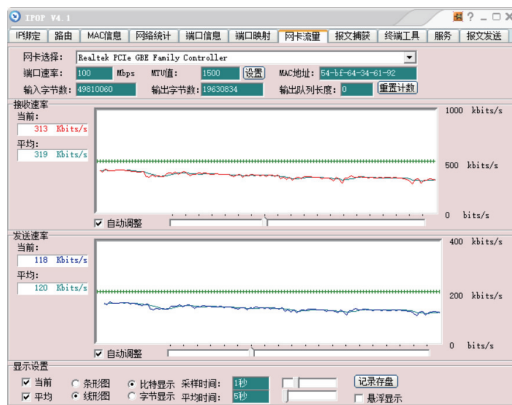


图 9 网络通信速率测试

测试结果表明控制器网络通信能够实现平均 120 kbit/s 的接收速率和 319 kbit/s 的发送速率,且测试期间没有发生通信中断的情况,能够满足仪器对通信实时性和稳定性的要求。

4.3 温度控制测试

温度控制测试使用阻值为 15 Ω 的加热器管,放置在实验室环境下,进样品打开。先将温度设定到 60℃,然后继续升温到 100℃,温度变化曲线如图 10 所示。温度在达到 60℃后和 100℃后波动范围仍 $< \pm 1$ ℃,满足温度控制要求。

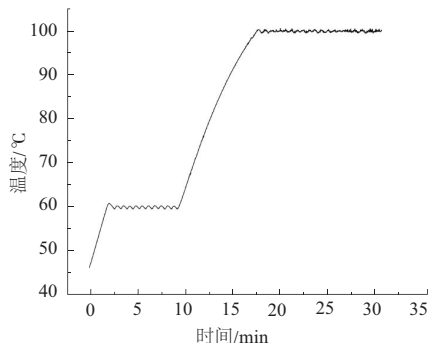


图 10 温度控制测试曲线

4.4 仪器测试

将设计的控制器应用在实验室 PTR-TOF-MS 仪器上,设定好参数后,将丙酮样品放置在进样口,能够获得稳定的质谱图,如图 11 所示,结果表明控制器能够满足 PTR-TOF-MS 使用要求。

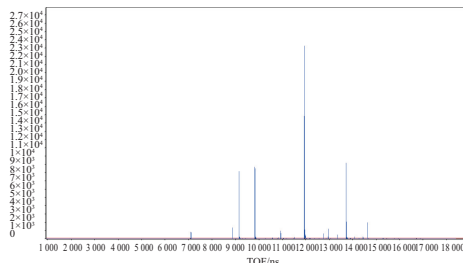


图 11 TR-TOF-MS 质谱图

5 结语

本文基于 STM32 微控制器和嵌入式实时操作系统 $\mu\text{C}/\text{OS}-\text{III}$ 完成了 PTR-TOF-MS 控制器的设计,并应用于实验室研制的质谱仪器上,实现了对仪器的集中控制,达到了仪器对控制系统的设计要求,为仪器后续的改进奠定了基础,并对同类仪器的研制工作具有一定参考价值。

参考文献:

- [1] YUAN X, ZHAI L, WEI G, et al. Development of an ion guide device in orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer coupled with laser resonance ionization source [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2018, 434:52-59.
- [2] 詹雪芳,段忆翔. 质子转移反应质谱用于痕量挥发性有机化合物的在线分析[J]. 分析化学, 2011(10): 1611-1618.
- [3] MÜLLER M, MIKOVINY T, WISTHALER A. Detector aging induced mass discrimination and non-linearity effects in PTR-TOF-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry. 2014, 365/366:93-97.
- [4] JORDAN A, HAIDACHER S, HANEL G, et al. A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS) [J]. International Journal of Mass Spectrometry. 2009, 286(2):122-128.
- [5] 李金金. 基于 STM32F407 的牵引机控制器的设计[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018.
- [6] 谢希仁. 计算机网络[M]. 第 7 版. 北京: 电子工业出版社, 2017.
- [7] 拉伯罗斯. 嵌入式实时操作系统 $\mu\text{C}/\text{OS}-\text{III}$ [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2014.
- [8] 庄捷辉,王高杰. 模糊 PID 在核酸提取工作站温控系统中的应用[J]. 仪表技术, 2019(1):24-27.

收稿日期:2019-01-28

(上接第 161 页)

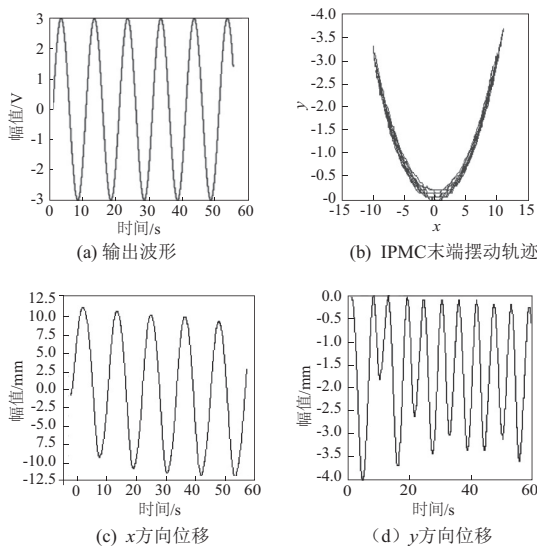


图 10 测试结果图

5 结语

基于智能材料 IPMC 驱动和测试的需求,本文设计了一种基于目标跟踪的 IPMC 测控系统。该系统可产生驱动 IPMC 运动的大电流模拟信号,并且实时显示 IPMC 末端的位移,实验数据、图像和视频可自动保存。利用该系统进行 IPMC 性能测试实验,实验表明,该系统可以很好地驱动 IPMC 并显示记录其位移,验证了其可行性。

参考文献:

- [1] SHAHINPOOR M, KIM K J. Ionic polymer-metal composites: I. fundamentals [J]. Smart Materials and Structures, 2001, 10(4):819-833.
- [2] TIWARI R, KIM K J. Disc-shaped ionic polymer metal composites for use in mechano-electrical applications[J]. Smart Materials & Structures, 2010, 19(6):7.
- [3] BARCOHEN Y, LEARY S P, YAVROUIAN A, et al. Challenges to the application of IPMC as actuators of planetary mechanisms[C]// Spies International Symposium on Smart Structures & Materials, 2000.
- [4] FENG G H, TSAI J W. Micromachined optical fiber enclosed 4-electrode IPMC actuator with multidirectional control ability for biomedical application[J]. Biomedical Microdevices, 2011, 13(1):169-177.
- [5] CHEONG H R, NGUYEN N T, KHAW M K, et al. Wirelessly activated device with an integrated ionic polymer metal composite (IPMC) cantilever valve for targeted drug delivery[J]. Lab on A Chip, 2018, 18(20):3207-3215.
- [6] YEOM S W, OH I K. A biomimetic jellyfish robot based on ionic polymer metal composite actuators [J]. Smart Materials and Structures, 2009, 18(8):10.
- [7] 宋林林,于敏,何青松,等. IPMC 电学性能的实验研究[J]. 机械制造与自动化, 2012, 41(6):130-132.
- [8] 高文,朱明,贺柏根,等. 目标跟踪技术综述[J]. 中国光学, 2014, 7(3):365-375.

收稿日期:2019-02-15