

新型高性能智能化离子色谱电导检测系统

江正梁, 陈华宾, 陈淑武, 解永军
(厦门大学电子工程系, 福建, 厦门, 361005)

摘要: 结合电子测量技术和计算机智能控制技术, 设计了一种新型高性能智能化的离子色谱电导检测系统。系统采用两级分布式控制方式, 在有效抑制噪声的同时, 能够精确并且智能化的完成离子色谱信号的放大、采集、处理、谱图显示等功能。文章介绍了该系统的硬件组成、软件设计以及系统工作的基本原理, 并给出测量实例。实验结果表明系统运行良好, 结果可靠, 完全可应用于实际的离子色谱检测。

关键词: 智能化; 单片机; 检测器; 离子色谱

中图分类号: TP 273.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2003)05-574-576

Novel intelligent and high performance conductivity detector for ion chromatography

JIANG Zheng-Liang, CHEN Hua-Bin, CHEN Shu-Wu, XIE Yong-Jun

(Department of Electronic Engineering, Xiamen University, Xiamen, 361005, Fujian, China)

Abstract: Combined with the technology of electronics measurement and computer intelligent control, a novel conductivity detector for ion chromatography with high performance and intelligence is presented in this article. The system implements a two-level distributed control, so it can not only suppress the noise effectively, but also accomplish such functions as magnifying, gathering and processing the ion chromatography signal precisely and intelligently, as well as displaying the spectrum of the ion chromatography signal. This article introduces the hardware construction and software design of the system and the principle of the system working. A measurement instance is also presented in this paper. The experimental result shows that the system runs well and the datum are reliable, so it can be applied in practical detection for ion chromatography completely.

Key words: intelligentize, SCM, detector, ion chromatography (IC)

Jiang ZL, Chen HB, Chen SW, Xie YJ. Novel intelligent and high performance conductivity detector for ion chromatography. *Computers and Applied Chemistry*, 2003, 20(5): 574 - 576.

1 引言

作为 70 年代发展起来的新型液相色谱分析技术。离子色谱 (Ion Chromatography, IC) 已经在化工、环境、地质、冶金、医疗、生命科学等领域得到了广泛应用, 目前它已成为检测大多数无机离子的常规手段。离子色谱作为分离、检测阴阳离子的强有力工具, 具有前处理简单, 检测灵敏快速准确等特点^[1,2], 可以弥补经典化学方法和其他仪器分析手段的许多不足。但是, 传统离子色谱仪中, 由于前端电导池微弱信号往往叠加在强噪声背景下, 噪声干扰大一直是其存在的突出问题, 并且现有的采集系统为了扩大量程, 适应相差比很大的组分浓度, 基本上用手动换挡, 这增加了操作的复杂性。虽然目前

国内外已经有许多离子色谱厂家, 但是国外的离子色谱厂家比较昂贵, 而国内厂家普遍存在分辨率较低, 检测范围较窄, 智能化程度不高等缺点。本文结合电子测量和计算机技术, 提出了一种新型智能化离子色谱电导检测器的设计方案, 按此方案研制的离子色谱仪有效抑制电导池的噪声的同时, 克服了传统的离子色谱仪智能化程度低的特点, 能对离子色谱检测进行各种方便有效地控制, 并且所能测量的溶液电导的范围广、灵敏度高。

2 系统硬件组成及工作原理

系统硬件由模拟信号检测处理电路部分和数字采集信号处理电路部分组成。图 1 为电路原理框图。在单片机的控制下, 前端电导池输出的信号经

收稿日期: 2003-6-16; 修回日期: 2003-07-28

基金资助: 福建省科技资助项目 (2001H081); 厦门市科技计划资助项目 (3502Z2001251)

作者简介: 江正梁 (1977—), 男, 福州人, 硕士研究生, 无线电物理专业, 导师: 许茹教授。

放大采样后,连同温度信号分时送往 A/D 进行模数转换,以数字量的形式送入单片机,然后再进行数字处理后送往 PC 机完成色谱图形显示。

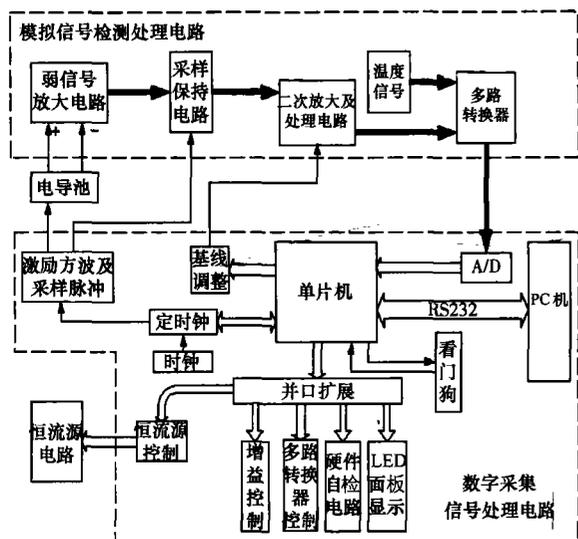


图 1 系统硬件原理框图

Fig. 1 Principle block diagram of system's hardware

本系统采用方波作为前端两电极交流电激励式电导检测器的激励信号,同步触发采样,利用电导电极在溶液中的等效电路原理,求解其对脉冲响应的数学方程,可得到溶液的电导值^[3]。采用交流方波激励电导池所获取的前端信号是叠加了较强干扰的微弱电信号,为了有效抑制噪声,在模拟电路上我们采取了一系列的措施。采用高性能的仪表放大器作为前置差分放大电路的核心^[4],其差分输入端 V_{in+} 和 V_{in-} 直接来源于电导池的两端,有效抑制了电导池引入的共模噪声干扰;在电路上我们专门设计了截止频率 3Hz 的低通滤波器;根据多级放大电路增益分配原则合理分配前后级增益;数字电路与模拟电路之间用光耦隔离,防止强噪声的数字电路部分对灵敏的模拟电路部分产生干扰;印刷电路板的合理布线^[5];选用 $\Sigma - \Delta$ 型串行 A/D—AD7715^[6],其在模拟部分引入的噪声小,而且内部自带的 13.1Hz 数字低通滤波器又可实现了对信号的二次滤波。

在模拟部分,我们设计了基线调整电路,多档可调增益的放大电路等专用电路模块,由数字部分的单片机进行自动控制,实现智能化。

数字采集处理部分采用两级分布式测量控制方式。采用 PC 机作为上位机系统,通过 RS-232 通用串行通讯接口^[7]管理和控制下位机系统工作。下位机采用单片机直接对系统硬件部分进行控制,不仅速度快,而且硬件上不依赖于上位机。上位机

则充分发挥通用计算机的软硬件优势,弥补下位机人机交互功能的不足。

下位机系统部分由 MCS51 单片机^[8]为核心,辅以并口扩展,定时器,看门狗等外围芯片。单片机根据采集到的溶液电导值进行判断,自动控制模拟电路部分的放大电路选取合适的增益,并对基线水平进行智能控制。同时,单片机接收 PC 机传来的指令和参数,按用户的要求控制外围芯片对硬件系统进行各种设置。

3 系统软件介绍

下位机的程序采用 MCS51 单片机汇编语言编写。根据离子色谱信号的特点,单片机的程序采用模块化设计,把系统设计成实时性智能化的控制测量系统^[9]。主要包含以下模块:

- (1) 自动增益控制模块
- (2) 智能基线调节模块
- (3) 激励方波频率和同步采样脉冲控制模块
- (4) 恒流源控制模块(给抑制柱供电)
- (5) 硬件自检及自校准模块
- (6) 通信模块(负责单片机与 PC 之间的指令与数据传输)
- (7) 数据处理模块

系统采用中断方式完成数据采集:A/D 转换结束自动向单片机申请中断,中断服务子程序完成对电导和温度信号的采集处理。单片机主程序中循环查询各个标志位,根据标志位的值调用不同的子程序完成不同的动作。PC 机软件则采用 VB 6.0^[10,11]编写,负责数据的接收,谱图显示,数据处理和保存等,并提供友好的用户交互界面。

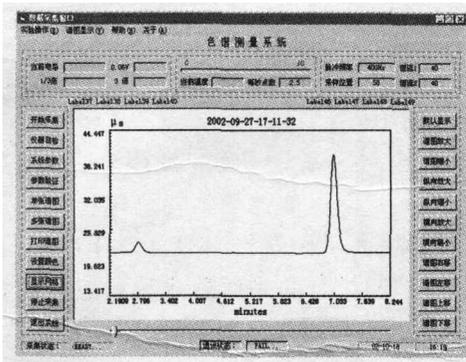
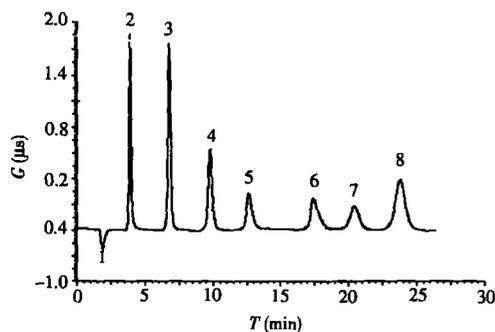


图 2 微机显示的用户界面

Fig. 2 User interfaces displayed by computer

为了更好的消除噪声干扰,在单片机中增加了对数据的处理,单片机把采集的数据经过粗大误差

剔除和数字滤波处理后,再送往 PC 机,PC 机对这些数据进行曲线拟合,最后将谱图显示出来。图 2 为 PC 机显示的用户交互界面。



1 H₂O 2 F⁻ (2ug/ml) 3 Cl⁻ (4ug/ml)
4 NO₂⁻ (4ug/ml) 5 Br⁻ (4ug/ml) 6 NO₃⁻ (4ug/ml)
7 PO₄³⁻ (4ug/ml) 8 SO₄²⁻ (4ug/ml)

图 3 7 种常见无机阴离子的离子色谱图

Fig. 3 Ion chromatography of seven familiar abiotic anions

4 检测结果

该检测系统与 LC-10AT VP 平流泵、7725i 进样阀、Allsep Anion 阴离子分离柱、自制两电极电导池、自制抑制柱一起组成离子色谱体系,在洗脱液为 0.9mmol/L 的 Na₂CO₃ + 0.85mmol/L 的 NaHCO₃、流速 1mL/min、抑制电流 20mA、进样量 100μL 的色谱条件下进行检测。实验结果显示,测定时基线平稳,基线噪音 < 3ns,30 分钟基线漂移 < 75ns;对 Cl⁻ 检测限可达到 3ng/mL;连续 11 次测定 10μg/mL 的 Cl⁻ 样品浓度,其相对标准偏差为 1.23%;对常见 7 种离子 F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 分析灵敏准确,其线性相关系数 > 0.999,线性范围最高可达 4 个数量级,图 3 为 7 种常见的无机阴离子的标准离子色谱图。

除此之外,本系统还具有自动调节系统增益、智能基线扣零和自动温度补偿等智能化功能,无需人工手动进行,提高了仪器检测的自动化程度。并且还可以软件控制信号的采样模式和恒流源设置等。有 LED 对系统自检进行全程监测,可以快速定位故障位置。系统的成本包括电源只有 5000 元左右,大大低于国内外同类产品。装机以来,运行良好,结果稳定可靠,取得了比较令人满意的结果。

References

- Zhu Yan. Ion Chromatography Theory and Application. Hangzhou: Zhejiang University Publishing House, 2002.
- Mou Shifen and Liu Kena. The Method and Application of Ion Chromatography. Beijing: China Chemistry Industrial Press, 2000.
- Zhou Zhiyou, Lin Shuichao, Wang Jianhua and Hu Rongzong. Conductivity detector based on square wave stimulation and pulsed sampling. Analyzer, 2000, 4:17-21.
- Gao Guangtian. The Application Technology of Instrumentation Amplifier. Beijing: Science Press, 1995.
- Gong Shengyao and Sun Hao. Study on anti-interference performance of print circuit boards. Instrument Technique, 2001, 3:41-43.
- Analog Device Inc. AD7715 Datasheet, 1998.
- Tang Bo, Xu Liwei and Rao Yunsheng. Serial communication program design between PC and single-chip processor based on VB. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering), 2002, 26(4):534-536.
- Zou Zhenchun and Dong Guozeng. Principle and Interface Technology of MCS-51 Series. Beijing: China Machine Press, 2000.
- Zhao Maotai. The Theory and Application of Intelligent Instrument. Beijing: Electronics Industry Publishing House, 1999.
- Huang Cheng, Mo Jinyuan and Xie Tianyao. Programming compare of three basic languages in wavelet filtering. Computer and Applied Chemistry, 2001, 18(2):169-173.
- Evangelos Petroustos. Advanced Develop Guide for Visual Basic 6.0. Beijing: Publishing House, 1999.

附中文参考文献

- 朱岩. 离子色谱原理及其应用. 杭州:浙江大学出版社, 2002.
- 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用. 北京:化学工业出版社, 2000.
- 周志有, 林水潮, 王建华, 胡荣宗. 方波激励脉冲采样式电导检测器. 分析仪器, 2000, 4:17-21.
- 高光天. 仪表放大器应用技术. 北京:科学出版社, 1995.
- 龚盛耀, 孙浩. 印刷电路板抗干扰性能研究. 仪表技术, 2001, 3:41-43.
- AD 公司. AD7715 数据手册. 1998.
- 汤勃, 徐立伟, 饶润生. 基于 VB 的 PC 机与单片机串行通信程序设计. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2002, 26(4):534-536.
- 邹振春, 董国增. MCS-51 系列单片机原理与接口技术. 北京:机械工业出版社, 2000.
- 赵茂泰. 智能仪器原理及应用. 北京:电子工业出版社, 1999.
- 黄诚, 莫金垣, 谢天尧. 小波滤波程序设计中三种 BASIC 语言的比较. 计算机与应用化学, 2001, 18(2):169-173.
- Evangelos Petroustos. Visual Basic 6 高级开发指南. 北京:电子工业出版社, 1999.