

基于 STM32 的电喷雾萃取电离温控系统设计与实现

赵丽萍 黄云 王志豪 高翔 汪志成 董晓峰
(东华理工大学 江西省质谱科学与仪器重点实验室 南昌 330013)

摘要: 为了研究离子源温度对电喷雾萃取电离质谱(EESI-MS)信号的影响,设计了一种基于 STM32 的电喷雾萃取电离温控系统。系统以 ARM Cortex-M3 核的 STM32 系列单片机为核心控制器,采用模糊 PID 算法和 PWM 控制,实现了加热元件温度在室温至 200℃范围内的连续调控。系统的控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$,静态误差小于 1°C ,超调量在 2.5%之内,温度上升的平均速度为 $1^\circ\text{C}/\text{s}$ 。将内置该系统的 EESI 源耦合在 LTQ-XL 线性离子阱质谱仪上,使用氨基酸标准溶液进行测试与表征。结果表明,加热元件温度为 180°C 时,组氨酸的信号强度相比室温时提高 5.1 倍,其检出限(LOD)从 $0.053\ \mu\text{g}/\text{L}$ 降低至 $0.011\ \mu\text{g}/\text{L}$,相对标准偏差(RSD)为 4.7% ($n=6$)。该温控系统增强了氨基酸的 EESI-MS 信号,提高了 EESI 源的检测灵敏度。

关键词: 温控系统; STM32; 电喷雾萃取电离; 检出限

中图分类号: TP273; TN722 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.80

Design and implement of temperature control system based on STM32 for extractive electrospray ionization

Zhao Liping Huang Yun Wang Zhihao Gao Xiang Wang Zhicheng Dong Xiaofeng
(East China University of Technology, Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, Nanchang 330013, China)

Abstract: In order to research the effect of extractive electrospray ionization(EESI) source temperature on the signal of mass spectrometry (MS), a temperature control system was designed based on ARM Cortex-M3 STM32 microprocessor, using fuzzy PID algorithms and PWM control. The temperature of the heating element is adjusted continuously within the range of room temperature to 200°C . The temperature control accuracy of the system is $\pm 1^\circ\text{C}$, the maximum overshoot is less than 2.5%, the static error is less than 1°C , and the temperature rises at $1^\circ\text{C}/\text{s}$ average. The temperature control system and EESI source coupled with LTQ-XL MS were applied in direct detection of amino acids. The results show that the signal intensity of histidine increases 5.1 times at 180°C than that at room temperature, the limit of detection(LOD) of histidine decreases from $0.053\ \mu\text{g}/\text{L}$ to $0.011\ \mu\text{g}/\text{L}$, and the relative standard deviation(RSD) is 4.7% ($n=6$). It effectively improves the signal intensity of amino acids and improves the detection sensitivity of EESI source.

Keywords: temperature control system; STM32; extractive electrospray ionization; limit of detection(LOD)

1 引言

复杂基体样品快速直接质谱分析技术的研究是现代分析科学领域的热点。随着微电子、计算机、嵌入式等技术的迅猛发展,集成化、小型化、智能化成为质谱分析仪器的发展趋势。近年来,国内外在现代直接质谱分析技术领域的相关理论方法、仪器装置等方面都取得诸多创新。实时在线分析(DART)^[1]、低温等离子体探针(LTP)^[2]、表面解吸常压化学电离(DAPCI)^[3]、介质阻挡放电电离(DBDI)^[4]等

质谱技术不仅实现在常温常压和无需样品预处理条件下对复杂基体样品直接质谱检测,还能根据待测物的热稳定性、极性、挥发性等特征调控离子源的温度,以达到更好的检测效果。

电喷雾萃取电离质谱(EESI-MS)^[5-6]技术是一种用于快速分析复杂基体样品的直接离子化技术,具有分析速度快、检测灵敏度高、基体影响小等优点,实验时通常根据样品的形态和性质等特征,调节离子源空间位置参数,以及喷雾气压、溶剂和样品流速、电离电压等参数,以获得有利于

收稿日期:2016-10

待测物离子产生的最佳实验条件。由于 EESI 源温度参数无法调控,使其检测灵敏度、应用范围受到一定限制。

针对实验室现有 EESI 源温度参数无法调控的问题,拟以 ARM Cortex-M3 核的 STM32 系列单片机为微控制器,采用 Pt100 为温度传感器,结合 PID 算法和 PWM 控制,设计一种工作稳定、控制准确、响应速度快的专用温控系统,并将其连接 EESI 源耦合到 LTQ-XL 线性离子阱质谱仪上,搭建热辅助电喷雾萃取电离质谱技术研究平台。以组氨酸标准溶液为对象,研究离子源温度对 EESI-MS 信号的影响,从而提高 EESI 检测灵敏度,改善 EESI-MS 的分析性能。

2 系统总体设计

为了使离子源的电喷雾通道加热后能产生稳定的喷雾,要求温控系统的温控精度小于 3°C ,温度超调量在 5% 以内;根据离子源现用材料(石英毛细管)的耐温性,要求加热温度在室温至 250°C 范围内。此外,为了增强操作便捷性,设计人机交互界面以实时显示和设置离子源温度。

系统工作原理如图 1 所示,以 Pt100 薄膜铂电阻为温度传感器,对加热元件进行温度信号采集,并将其转化为微弱的电压信号,经 A/D 转换后计算出当前温度值,将该温度值与触摸屏上设定温度值相比较,根据其偏差值的大小,通过 PID 算法调整 PWM 输出方式和占空比控制加热驱动电路的通断,实现对加热元件温度的控制。此外,考虑到温度易受环境干扰且加热时温度响应延迟等因素,在设计时通过提高对温度信号的采样频率,以提高系统的动态响应速度和工作稳定性,使温控系统适应于敞开式的环境。

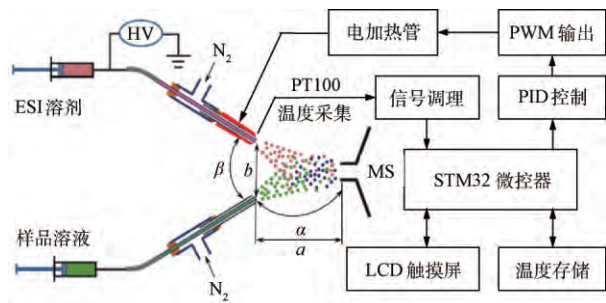


图 1 EESI 源及温控系统工作原理

3 系统硬件设计

温控系统硬件电路以 STM32 系列单片机为核心控制器,主要包括由集成运放 OP291GP 组成的信号调理电路,保障电加热管正常工作的 MOSFET 驱动电路,以及便于用户操作的 TFT-LCD 液晶显示驱动与触摸控制电路,系统硬件结构如图 2 所示。

3.1 STM32 微控制器

质谱分析的灵敏度较高,细微的环境变化将会引起质

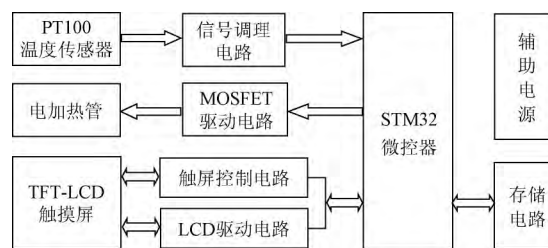


图 2 温控系统硬件结构

谱信号的改变,要求温控系统具有温度响应速率高的特点。传统基于 8 位、16 位的单片机,完成温度信号的数据分析时间通常需要十几秒,且处理数据能力较差。因此,选用 ARM Cortex-M3 内核的 STM32F103^[7-8] 芯片为主控制器,其具有数据处理能力强、功耗低、集成度高的特点,内置 $1\mu\text{s}$ 的双 12 位 A/D 转换器数据响应速率高,可以满足质谱分析对温度信号处理的要求。此外,利用芯片自带的 FMSC 接口连接 TFT-LCD 驱动器 NT35510 及 I²C 接口连接触摸控制器 GT9147,以实现在 TFT-LCD 触摸屏上显示和设置温度参数的功能^[9]。

3.2 温度检测电路

选用 Pt100 薄膜铂电阻作为温度传感器^[10],其温度测量范围为 $-40\sim 400^{\circ}\text{C}$,测量精度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。如图 3 所示,将其接于前级(A)运算放大器(OP291GP)的反向输入端与输出端之间,其中反向输入端外接 $25.5\text{ k}\Omega$ 限流电阻(R_1)和 2.5 V 精密电压源,构成 0.1 mA 的恒流源电路,以达到高精度温度测量的目标。Pt100 铂电阻的压降仅和其自身变化的电阻值相关,电流流经铂电阻在其两端产生压降,后级(B)运放电路将微弱电压信号进行放大并输出电压信号,该信号传输至 STM32 微控制器内置的 A/D 转换器转换数字信号的转换,经运算和处理获取加热元件实测温度值。

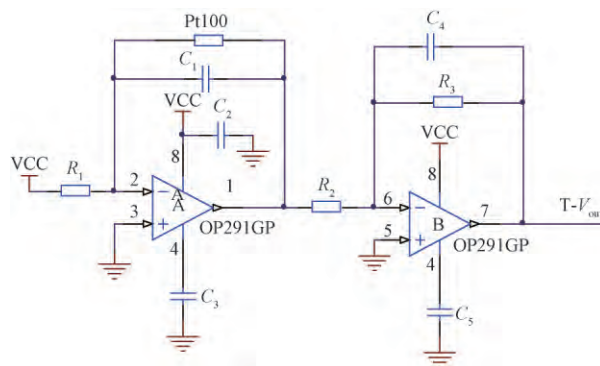


图 3 温度检测电路

3.3 功率 MOSFET 驱动电路

系统加热控制通过功率金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)驱动电路^[11]实现。如图 4 所示,电路中包括过热保护和加热电路两部分,由运算放大器(D)组成的电

路为一电压比较电路,通过调节同相输入端电阻 R_w 的大小,设定温度保护阈值,当加热温度超过这一阈值时,自动断开加热电路,起到保护电路的作用。加热部分电路核心器件为 IRL3103PbF 场效应管,STM32 微控制器对实测温度和设定目标温度进行比较后通过 PID 算法控制输出的 PWM 信号,以改变场效应管栅-源级电压,实现对加热电路的控制。

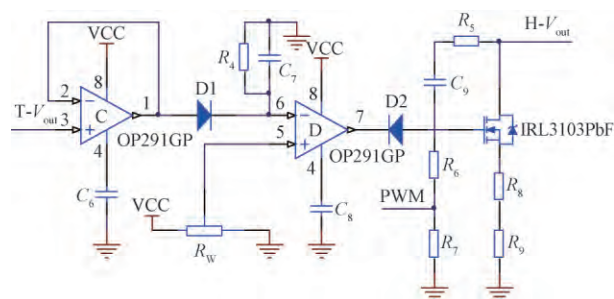


图4 功率 MOSFET 驱动电路

4 系统软件设计

4.1 主程序设计

如图5所示,系统上电启动后,先对 STM32 芯片系统进行初始化配置。系统以 $20 \mu\text{s}$ 的采样频率采集温度信号,经 A/D 转换后存入 ADC 数据寄存器中,通过多次读取 ADC 转换值取平均的方法,提高采样数据的准确度,同时通过 LCD 驱动器将计算出的实测温度值显示在液晶显示屏上。当触摸设定加热元件目标温度后,STM32 微控制器调用温控程序启动加热功能,完成对加热温度的控制。

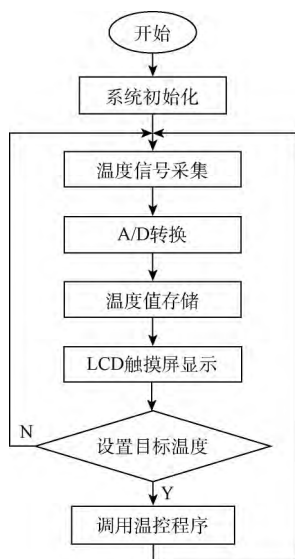


图5 主程序流程

4.2 温控程序

考虑到温控系统工作时功率有限,且在加热过程中温

控对象具有时滞性,设置一个误差限值 e_{\max} 以缩短达到目标温度的时间并减小波动。如图6所示,当绝对温度误差 $|e(t)| > e_{\max}$ 时,系统以最大占空比输出 PWM 信号,使加热电路以最大功率工作;当绝对温度误差 $|e(t)| < e_{\max}$ 时,通过模糊自整定 PID 控制算法调整 PWM 脉冲信号的输出方式和占空比,以控制加热电路的加热功率,实现加热温度的实时调整。

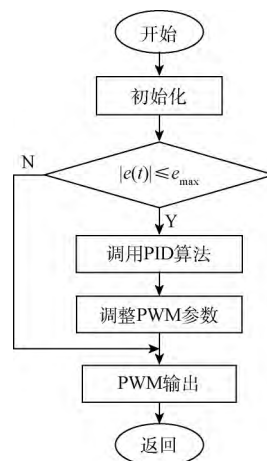


图6 温控程序流程

4.3 模糊 PID 控制系统

PID 控制器^[12]是将偏差的比例(P)、积分(I)和微分(D)通过线性组合构成控制量,对被控对象进行控制,其数学表达式(1)及系统传输函数(2)如下。

$$u(t) = K_p [e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(t) dt + \frac{de(t)}{dt}] \quad (1)$$

$$G_c(s) = K_p (1 + \frac{1}{T_i s} + T_d s) \quad (2)$$

为了使被控对象有良好的动静态性能,采用模糊自整定对 PID 的 3 个参数 (K_p 、 T_i 、 T_d) 进行自动调整^[13]。如图7所示,先将误差 e 和误差变化率 ec 转化为模糊量,为了提高控制精度,取输入量 e 和 ec 的论域为 $[-6, +6]$,模糊集为 $[\text{NB NM NS NZ PZ PS PM PB}]$ 。根据 PID 参数的作用和 $|e|$ 与 $|ec|$ 之间的不同组合,获取 K_p 、 K_i 和 K_d 的模糊控制规则,建立模糊控制规则表。将采样得到的误差 e 和误差变化率 ec 经模糊处理后,代入模糊控制规则表,得出 PID 参数的调整量,再经过 PID 计算得到输出量。由于模糊推理得出的结果是模糊量,因此对 K_p 、 K_i 和 K_d 采用重心法进行去模糊化处理,得到最终的输出量 u 其公式如下:

$$u(k) = K_p e(k) + K_i T \sum_{j=1}^k e(j) + K_d \Delta e(k) / T \quad (3)$$

$$u = u(k) K_u \quad (4)$$

式中: T 为采样周期, $u(k)$ 和 $e(k)$ 分别为采样 k 时的输出和偏差, $K(u)$ 为系数因子。

根据以上控制算法,利用 MATLAB 软件中的 Simulink 工具箱对温控系统的模糊 PID 控制进行仿真,得

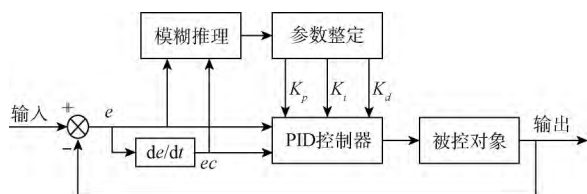


图 7 模糊 PID 控制器结构

到 PID 的 3 个参数 $K_p=3.6$ 、 $K_i=0.15$ 、 $K_d=0$ ，其中采样周期 $T=0.1$ s，仿真结果如图 8 所示。

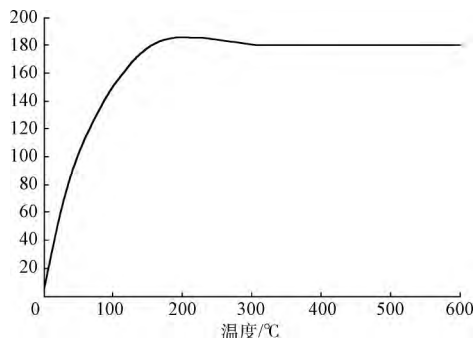


图 8 模糊 PID 控制器仿真结果

表 1 设定不同温度时的温度测量结果

| 目标温度/ ℃ | 上升时间/ s | 超调量/ % | 静态误差/ ℃ |
|------------|------------|-----------|------------|
| 60 | 32 | 1.7 | 0 |
| 90 | 68 | 2.2 | 0 |
| 120 | 106 | 2.5 | 1 |
| 150 | 143 | 2.0 | 0 |
| 180 | 196 | 1.7 | 1 |
| 200 | 225 | 1.5 | 1 |

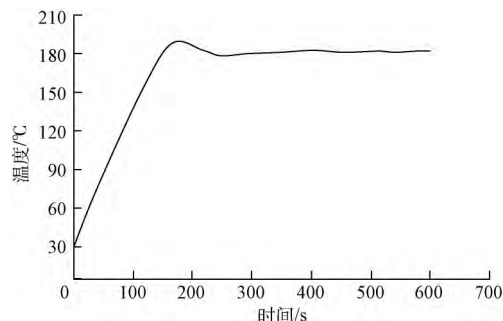


图 9 设定 180℃ 时温度实际响应曲线

5 实验结果

5.1 温控系统精确度和稳定性测试

采用 A 级 Pt100 薄膜铂电阻温度传感器测量温控系统的精确度和稳定性。在 60~200℃ 范围内设定不同温度值，测量加热器温度达到稳定后的实际温度，计算 6 次重复测量的平均值，得到测量结果示如表 1 所示。此外，为了测试温控系统的温度响应速度，在 10 min 内监测设定温度为 180℃ 时的温度响应情况，如图 9 所示。测试结果表明，系统温度上升的平均速度为 1℃/s，超调量小于 2.5%，静态误差小于 1℃，满足电喷雾萃取电离源对温度控制的需求。

5.2 氨基酸的测试表征

将温控系统与 EESI 源耦合于 LTQ-XL 线性离子阱质谱仪，采用氨基酸标准溶液进行测试与表征，测试结果如表 2 和图 10 所示。结果表明，当加热元件温度为 180℃ 时，组氨酸的碎片离子信号强度相比室温(25℃)时提高了 5.1 倍，其检出限(LOD)为 0.011 μg/L，相对标准偏差(RSD)小于 4.7%，线性关系良好。对比文献报导的结果^[14]，在保持原有稳定性的条件下，进一步提高了 EESI 离子源的检测灵敏度。

表 2 室温(25℃)和加热(180℃)条件下氨基酸的 EESI-MS/MS 实验对比数据

| 样品名称 | 温度/℃ | 线性方程 | 相关系数 R^2 | 线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 检出限 LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 相对标准偏差 RSD/%($n=6$) |
|------|------|------------------|---------------|--|---|--------------------------|
| 组氨酸 | 25 | $y=9.43x-1.95$ | 0.996 | 1~100 | 0.053 | ≤ 4.6 |
| | 180 | $y=45.18x+24.38$ | 0.998 | 0.1~20 | 0.011 | ≤ 4.7 |
| 精氨酸 | 25 | $y=1.48x+22.94$ | 0.987 | 0.1~100 | 0.054 | ≤ 5.4 |
| | 180 | $y=9.26x+8.82$ | 0.993 | 0.1~100 | 0.012 | ≤ 4.4 |

6 结 论

本文设计的基于 STM32 的电喷雾萃取电离温控系统实现了加热元件在室温至 200℃ 内的连续精确调控，温控精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。该系统具有稳定性高、鲁棒性和自适应性

强的特点，解决了现有 EESI 源无法调控温度参数的问题，通过升高离子源温度进一步增强了氨基酸的 EESI 质谱信号。利用该系统搭建的热辅助电喷雾萃取电离质谱技术研究平台，有效提高了 EESI 源的检测灵敏度，为拓宽 EESI 源的应用范围提供了条件。通过改进系统的温控算

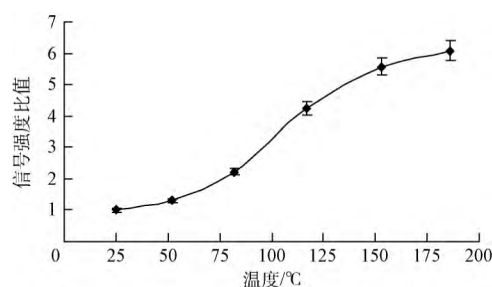


图 10 温度对组氨酸信号强度的影响

法,可进一步提高系统的温度响应速度和稳定性。

参考文献

- [1] ZHOU S, FORBES M W, ABBATT J P D, et al. Application of direct analysis in real time-mass spectrometry(DART-MS) to the study of gas-surface heterogeneous reactions: focus on ozone and PAHs[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(9): 4733-4740.
- [2] WILEY J S, SHELLEY J T, COOKS R G. Handheld low-temperature plasma probe for portable “point-and-shoot” ambient ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(14): 6545-6552.
- [3] JJUNJU F P, MAHER S, LI A Y, et al. Hand-held portable desorption atmospheric pressure chemical ionization ion source for in situ analysis of nitroaromatic explosives[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(19): 10047-10055.
- [4] 张四纯, 张新荣. 介质阻挡放电离子源质谱分析[J]. *中国科学: 化学*, 2014, 44(5): 680-686.
- [5] 贾滨, 张兴磊, 丁健桦, 等. 电喷雾萃取电离质谱技术及其应用进展 [J]. *科学通报*, 2012, 57(20):

1918-1927.

- [6] 董晓峰, 刘林, 王姜, 等. 电喷雾萃取电离源的研制与表征[J]. *质谱学报*, 2014, 35(3): 226-231.
- [7] 崔文婷, 王银玲. 基于 STM32 的风机测速仪的设计[J]. *电子测量技术*, 2014, 37(8): 107-111.
- [8] 戴阳, 胡学龙, 朱银, 等. 基于 STM32 微处理器的蓝牙热敏打印机的研制[J]. *国外电子测量技术*, 2014, 33(9): 75-79.
- [9] 赵莉, 王翔. 反馈调节式体外血液净化加热系统的设计[J]. *电子测量与仪器学报*, 2015, 29(7): 1080-1085.
- [10] 凌菁, 滕召胜, 张凯旋. 基于 Pt100 的红外干燥箱动态温度补偿方法研究[J]. *电子测量与仪器学报*, 2016, 30(4): 542-549.
- [11] 赵敏, 张东来, 李铁才, 等. 功率 MOSFET 隔离驱动电路设计分析[J]. *电力电子技术*, 2016, 50(2): 81-83.
- [12] WU Y, CHEN G ZH, SHEN Y, et al. Long-term stabilization of the optical fiber phase control using dual PID[J]. *Instrumentation*, 2015(2): 40-46.
- [13] 任亚奇, 滕召胜, 黄强, 等. 电子分析天平模糊自适应 PID 平衡调节方法研究 [J]. *仪器仪表学报*, 2015, 36(6): 1424-1432.
- [14] 许柠, 朱志强, 杨水平, 等. 新型电喷雾萃取电离质谱法快速标靶分析氨基酸[J]. *分析化学*, 2013, 41(4): 523-528.

作者简介

赵丽萍, 硕士研究生, 主要研究方向为嵌入式系统与自动控制、质谱仪器研发等。

董晓峰, 讲师, 主要研究方向为计算机辅助设计、机械制造、质谱仪器研发等。

E-mail: dongxiaofeng2013@163.com