

一种低成本的气相色谱仪液体自动进样器的设计¹

张西咸^{1,2} 陈莲² 李海洋³ 梁作宇⁴ 张延华⁴

(¹中国科学院安徽光学精密机械研究所 合肥 230031 ²中国政法大学 北京 100088

³中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023 ⁴北京工业大学 北京 100022)

E-mail: xixianzh@yahoo.com.cn

摘 要 本文阐述了气相色谱仪液体自动进样器的基本设计思路,系统的结构与组成。该系统包括:机械子系统、执行机构子系统、控制驱动电路子系统、PLC控制子系统和主控端。通过两种实验方法达到了基本设计要求,并获得了理想的效果。系统设计与实现是本文的关键内容。

关键词 色谱;自动进样器;PLC;控制

中图分类号 TQ016.5

Design of a Low Cost Automatic Liquid Injector for GC

Zhang Xixian^{1,2}, Chen Lian¹, Li Haiyang³, Liang Zuoyu⁴, Zhang Yanhua⁴

(¹ Key laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

(² The China University of Political Science and Law, Beijing 100088)

(³ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

(⁴ Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract This article expounds the train of thought on low cost automatic liquid injector for GC, also its system structure, and components. This injector integrates mechanism branch system, implement branch system, electro-circuit of control driver, PLC branch system, and main control system. According to twice experiments, it basically achieved the original expectation, and obtained ideal effect at the same time. The article emphasize to expound that how to implement it and its design.

Key words GC; automatic liquid sampler; PLC; control

1 引 言

随着科研和生产技术的不断发展,优良实验室的规范已经确立,人们对分析测试的要求在样品数量、分析周期、数据准确性、降低工作成本和提高工作效率等方面都提出了更高的标准和要求。传统的气相色谱分析过程中手动取样和进样操作方式,人为因素所造成的各种误差以及劳动强度大和效率低下的操作模式,尤其是在常规批量分析和工业工艺流程分析中,已成为现代分析过程中的一大障碍。液体自动进样器以连续自动进样、快速和准确分析、无人值守、提高工作效率和降低操作费用为基本特征的优势已经显现,实验室综合质量管理和产品质量监控(QA/QC)的体系逐步形成。国外在分析实验室基本都装备了自动进样器,主要产品如:美国 Agilent 7683、Perkin Elmer Autosystem XL、Varian CP8410、Finnigan 5100、日本 Shimadzu AOC-5000、意大利 HT300A 和

德国 Gerstel MPS2等,自动进样器已成为现代分析过程的重要组成部分。

随着自动进样器的不断发展,其容纳的样品量越来越多、速度越来越快、精度越来越高、应用范围越来越宽、智能程度越来越好。结构化、模块化是今后几年发展的主要方向。

我国气相色谱仪液体自动进样器的研究与开发目前尚未见到相关报道,在此技术方面的应用研究也比较少。本文是基于气相色谱仪液体自动进样器的工作原理,结合我国现状,设计一个简单而实用的并以多样品位、机顶式(塔式)、结构化为基础特征的气相色谱仪液体自动进样器,研制的重点放在结构设计与功能的实现上。

2 设计技术指标

(1) 样品盘样品数:12。

收稿日期:2006-09-26

基金资助:国家十五攻关支持项目,项目编号 2001BA210A06。

作者简介:张西咸(1956-),教授,从事分析仪器、传感器应用技术、信息等相关的研究与开发。

现代科学仪器 2007 3

(2) 注射器类型: 5, 10, 25, 50, 100 μ l

(3) 进样量: 0. 2 μ l (5 μ l 注射器)——50 μ l (100 μ l 注射器)分档。

(4) 抽取/进样速度: 5 μ l——100 μ l (2. 5 μ l/sec——1000 μ l/sec)分档。

(5) 进样针清洗: 1 - 15次 可编程、样位可选。

(6) 进样方式: 盘式连续 10管自动进样 (可按位号进样)。

(7) 进样控制: 全自动控制。

(8) 远程控制: 标准通讯接口 (RS - 232C 或 USB)。

3 结构设计与系统组成

结构设计主体采用 PLC (可编程逻辑控制器) 为核心的电子随动控制系统, 12 样品位、机顶式 (塔式)、结构化的设计思路, 见图 1。系统包括五部分: 机械子系统、执行机构子系统、控制驱动电路子系统、PLC 控制子系统和主控端。PLC 控制子系统实现时序和执行机构的基本动作控制, 主控端 PC 机完成参数设置、工作流程和数据处理与控制, PLC 控制子系统和主控 PC 端机以通讯端口建立联接。

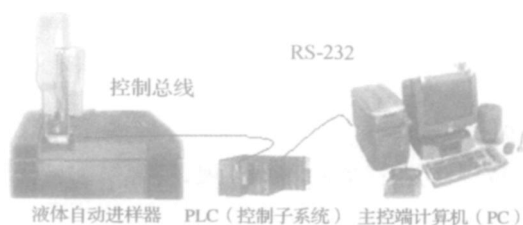


图 1 系统的基本组成

3. 1 机械子系统

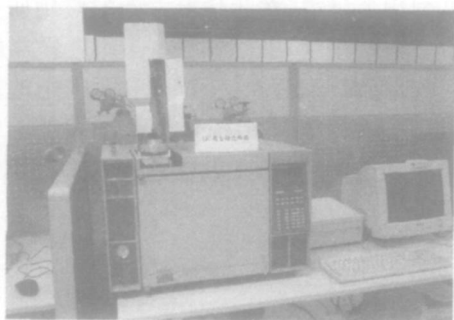


图 2 整机外形

液体自动进样器整体外形采用机顶立式 (塔式) 结构 (见图 2)。机械部分包括: 系统支架、液体样品位 (12 位) 托盘 (见图 3)、注射器位置主拖车、液体抽

提注射副拖车、导轨、底盘、传动带。为简化系统的复杂性, 样品瓶设计安放在托盘外圈, 托盘以全外露式设计, 中心部位和电机主轴硬性连接。

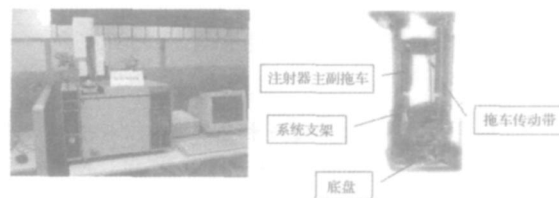


图 3 机械框架

3. 2 执行机构子系统

执行机构 (见图 4), 由 AB (2 个) 步进电机、C (1 个) 直流电机和辅助部件、电子电路组成, 并配合各类传感器, 实现过程严格的时序与逻辑控制以及精密的角度和精密位移量控制。基本控制包括: 系统初始状态、样品的瓶号定位、色谱进样口定位、样品定量、进样注射、洗针等。

3. 2. 1 样品托盘控制

托盘电机 (A 步进电机): 完成样品托盘 (12 样品位) 的正反方向旋转及基本定位控制 (托盘初始/终止位置、样品位号、色谱进样口位置的定位)。以步进电机的步长 (转角)、霍尔传感器和编码传感器实现多重精确定位的控制。见图 4。

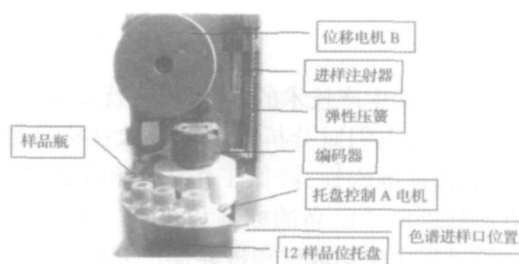


图 4 样品位托盘机构

3. 2. 2 注射器位移控制

位移电机 (B 步进电机): 实现注射器的径向运动及定位的控制。注射器针头插入样品瓶液体中的定位 (包括溶剂、水溶液)、注射器针头插入色谱进样口的定位和注射器初始及终止位置的 3 种基本定位。注射器整体被固定在一个承载拖车上, 其运动是通过双联固定导轨和变速皮带, 在位移电机 (B 步进电机) 控制下带动注射器相对于支架作径向的位移 (上下移动) 运动。电机径向极限和 3 种基本定位所采用的方法以霍尔传感器组和步进电机的步长控制实现双重定位, 见图 5。

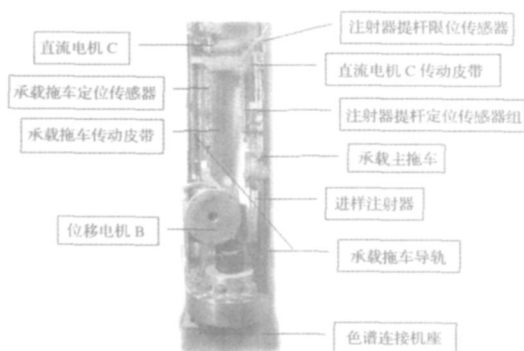


图 5 样品抽取、进样控制

3.2.3 样品抽取及进样控制

样品抽取及进样控制电机 (C 直流电机): 实现样品定量抽取和进样注射传动控制, 基本结构见图 4。样品量的计量通过注射器提杆提伸的距离 (电机行程距离) 来实现定量。方法是建立注射器提杆提伸的距离换算成等比例样品体积 (样品量) 的基本对应定量关系。抽取、进样电机径向运动距离为 10 - 150mm (对应进样量 0.1 μ l - 20 μ l) 由进样体积参数设定和安装不同体积的注射器决定)。具体控制方法: 采用定比传动皮带和一组霍尔传感器组联合构成样品定量控制部件, 注射器的拉杆在电机的带动下相对于滑车上下移动, 从而完成液体取样、进样和洗针过程。在设计中直流电机对力矩的要求非常严格, 我们选择进口的直流电机和专用驱动器, 同时为防止机械震动产生样品溢流和气体抽取的问题, 设计中以电磁卡条锁定注射器拉杆。

3.3 控制驱动电路子系统

步进电机和直流电机的控制驱动采用 3 轴 (2 只步进电机 + 1 只直流电机) 组合式驱动模式。控制和驱动电路包括: 步进电机的供电、驱动、时序分配、位置传感器、电机保护电路及远程通讯接口和冷却风扇等。

3.4 PLC 控制子系统

自动进样器控制子系统我们采用了 SMATIC 7 200 系列 PLC 作为子系统的核心控制部件。它具有 PD、脉宽调制 (PWM)、时序控制、通讯接口等功能, 并且在简化设计、应用编程、电气特性、稳定性和可靠性等方面有很强的优势。

3.4.1 时序控制

实现自动进样器系统工作过程中基本动作流程的控制。通过工作流程图和功能表图的描述实现过程当中自动进样器的各种复杂的逻辑与时序控制。

3.4.2 控制算法

是实现的核心工作对 2 台步进电机和 1 台直流现代科学仪器 2007 3

电机的时序、行程以及角位移的高精密度的控制算法, 除了 PLC、电机与驱动部件正确选型外, 最重要的就是控制算法。

具体控制算法如下:

(1) 对两台步进电机的精密角度和位移控制, 采用脉冲宽度调制 (PWM) 的方法, 即, PLC 脉冲的频率控制步进电机的速度, 脉冲数量控制步距和行程。

(2) 为了使电机运动平稳, 扭矩均匀, 采用了多段式脉冲输出方式。

(3) 采用输出脉冲无频率突变的过程控制方法, 也称为 S - 曲线法。编码器和 S - 曲线法联合运用可以进一步改善步进电机和直流电机的控制特性。

(4) 步进电机在细分模式下工作, 同时通过定位传感器和采用追加脉冲的方法提高定位精度。

(5) 直流电机行程控制采用 PD 调节算法, 以滑车上的霍尔器组作为位置的反馈量, 经计算产生输出信号控制直线电机的行程动作。

3.5 主控制端

主控系统 PC 机完成自动进样器参数设置和流程整体控制, 实现了 PC 机和 PLC 之间的双工通信。

(1) 人机对话介面操作: 自动进样器主操作介面, 初始化操作如: 样品数、样品的安装位置 (位号)、清洗液瓶位置设定 (位号)、溶剂瓶位置 (位号)、进样量设定、进样注射器清洗次数 (包括样品抽取、排出、溶剂抽取、排出)、进样速度等。

(2) 发送和接收自动进样器各种控制命令以及工作状态信息。

(3) 主控系统 PC 和 PLC 之间的通信, 我们采用了 RS - 232 串行接口方式来实现, 通讯速率 9.6k bit/s, 中断方式。PC 端的控制软件用 C++ Builder 软件开发并将软件控制模块嵌入到现有的色谱数据分析软件平台中, 实现了系统的整体结构化。

4 自动进样器的工作流程

液体自动进样器基本工作流程包括: 样品抽取 — 进样 — 洗针 — 再抽取 — 再进样, 操作顺序可通过软件编程进行改变。

具体流程如下:

(1) PC 机发送指令和参数 (设置样品安装数量、位号、样品量、进样速度等参数) 到控制器 (PLC); 控制器产生相应信号控制样品托盘电机 (A 步进电机) 转动完成样品位号定位;

(2) 位移电机 (B 步进电机) 控制注射器滑车下

降,注射针到达待抽取样品位置;

(3)注射器在抽取电机(C直流电机)的控制下,提升注射器拉杆定量抽取样品;

(4)托盘电机(A步进电机)和(B步进电机)控制注射器滑车和样品底盘依次复位,完成进样定位;

(5)位移电机(B步进电机)控制注射器滑车下降,将注射器的针插入色谱进样口;

(6)进样控制电机(C直流电机)控制注射器拉杆快速下降,将液体样品注入色谱仪(进样);

(7)进样控制电机(C直流电机)、托盘电机(A步进电机)和位移电机(B步进电机)在控制器(PLC)时序命令的控制下进入注射器洗针准备状态;

(8)注射器洗针过程;

(9)一次进样过程结束。

重复(1)-(9)流程实现循环进样。

5 测试与实验

对于液体自动进样器整体指标的考核,是一个比较复杂的问题。实验方法与不确定性,必须针对一台具体的气相色谱仪,从分析方法的建立、色谱仪引入的各种误差以及整个系统的不确定性的随机误差的计算,尤其是最小进样量、重现性和精度的考核,所涉及的方方面面的因素很多,因此,我们采用以下2种方法进行测试:

(1)标度计量法。是国内专家们认可的一种直观评测方法,即标度(分度)计量。具体方法是通过国际标准的液体自动进样器专用注射器,利用注射器上的标度值对自动进样器的最小进样量、重现性和基本精度主要技术指标进行考核的方法。

(2)仪器实验方法。自动进样器与色谱联机,通过实际的进样对液体自动进样器的基本性能和指标进行测试与评价的方法。

5.1 标度计量实验

5.1.1 实验测试器材

(1)SGE-5 μ l注射器(液体自动进样器专用)。

(2)Agilent-2ml液体自动进样器专用瓶10只、溶剂瓶2只。

(3)红色墨水,用饮用的矿泉水稀释作为液体样品,为了便于测量与观察。

(4)饮用的矿泉水(洗针的清洗溶剂)。

(5)自动进样器(样机)。

5.1.2 实验方法

(1)注射器分度与标度

建立注射器分度与标度对应关系,5 μ l注射器所对应满量程标尺长度是50.4mm,以大分度划分每个为1 μ l对应标尺长度为10.4mm。再细分5个小分度,每个小分度为0.1 μ l所对应标尺长度1.04mm,所以通过标度的方法可以直接计算进样体积与重现性。

(2)实验步骤

①用饮用的矿泉水稀释红色墨水1:10比例作为液体样品。用2ml标准液体进样瓶,装入量1.5ml。

②液体自动进样器的控制工作模式设定成调试工作模式。

③注射器以0.2 μ l抽取液体样品与进样。

④以注射器提杆行程上的标度直接测量,计算出实际的最小进样量、重现性和基本精度等数值。

⑤完成一次操作(抽取与进样)后进行洗针。

多次重复(1)-(5)步骤。

(3)实验数据

5 μ l标度50.4mm,0.04分度为0.2 μ l(对应标度尺2.08mm),0.02分度为0.1 μ l(对应标度尺1.04mm),0.01分度为0.05 μ l(对应标度尺0.52mm),以下是7次实验测量结果。

表1 7次测量数据

序号	实际测量值(mm)	绝对偏差(mm)
1	2.2	0.2
2	2.3	0.3
3	1.7	-0.3
4	2.1	0.1
5	2.3	0.3
6	1.8	-0.2
7	1.7	-0.3

准确度计算:

绝对误差: $E = \bar{Y} - T$

相对误差: $E_r = (\bar{Y} - T) / T$

其中:

$\bar{Y}$ 测量值

$\bar{Y}$ 多次测量平均值

T真值

$E = \bar{Y} - T = 2.014 - 2 = 0.014$

$E_r = (\bar{Y} - T) / T = (2.014 - 2) / 2 * 100 = 0.014 / 2 = 0.7\%$

其中:

$\bar{Y} = 2.014$ 是7次测量数据的平均值

T=2(视为真值2mm对应0.2 μ l)

用准确度绝对误差方法计算误差 <0.5mm (见表1),由此得出最小机械定位偏差 <0.5mm,对应其进样量为 0.05μl。

5.2 仪器实验

5.2.1 实验测试器材

- (1) 气相色谱仪: HP - 5890。
- (2) 分析柱: 不锈钢填充柱, φ4mm * 1.5M。
- (3) 固定相: 聚乙二醇 - 20M。
- (4) 检测器: FID。
- (5) 测试样品: 乙醇。
- (6) 色谱数据处理系统: TJ - 912 色谱数据工作站 (自动进样器的主控端程序已嵌入到工作站中)。

5.2.2 实验方法

对 9 个样品位的样品用 10μl 注射器 (国产、上海) 定标 0.1 分度 (1μl) 连续进样 9 次, 通过色谱工作站积分后的面积和峰高数据分别计算 RSD 值。见图 6。

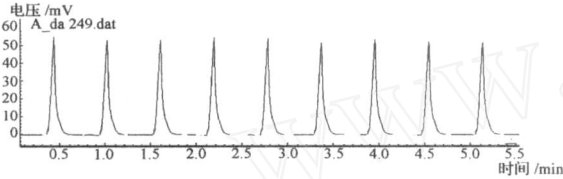


图 6 进样色谱谱图

表 2 积分后的面积和峰高数据

序号	面积 %	面积 %绝对偏差	峰高 %	峰高 %绝对偏差
1	11.2898	0.178677778	11.2652	0.154077778
2	11.1374	0.026277778	11.2373	0.126177778
3	11.2527	0.141577778	11.2558	0.144677778
4	11.1056	-0.005522222	11.1782	0.067077778
5	11.1581	0.046977778	11.1257	0.014577778
6	11.0573	-0.053822222	10.9055	-0.205622222
7	11.1983	0.087177778	11.1774	0.066277778
8	10.823	-0.288122222	10.9222	-0.188922222
9	10.9779	-0.133222222	10.9328	-0.178322222

RSD (相对标准偏差) 计算: $RSD (\text{面积} \%) = 1.27\%$; $RSD (\text{峰高} \%) = 1.34\%$ 。

6 结果与讨论

从标度计量和实际色谱联机的两种实验结果中可以看出, 最小进样量、重现性和基本精度几项主要指标获得了基本理想结果, 在实际的综合性测试 (略) 中基本达到了原设计提出的技术要求, 整体的实验结

果令人基本满意。

本设计工作为分析仪器的应用与开发积累了一些宝贵的经验, 也为后几年的产业化打下了一个良好的应用基础。但是, 这只是初步的工作还有许多不完善和有待改进的地方, 比如通过给直流电机加装光电编码器实现对转动行程的更加精确控制, 以及系统的可靠性和稳定性等问题要进一步的改进与提高, 同时还有大量的联机实验工作有待于进一步的实验和深入的研究。

最后向为“气相色谱液体自动进样器”课题做出努力和贡献的其他同仁表示衷心的感谢。

参考文献

[1] P. B. Stockwell, R. Sawyer, A New Approach to Automating an Analytical Gas Chromatograph analytical chemistry, 1970, 42 (11): 1136

[2] G. T. Paul, A total system for automated gas chromatography, Chromatographia, 1972, 5 (2): 192 - 196

[3] Robert L. Wade and Stuart P. Cram, Fluidic Logic Sampling and Injection System for Gas Chromatography, analytical chemistry, 1972, 44 (1): 131

[4] Sampler control system for chromatograph analytical apparatus United States Patent 4063310, Publication Date: 1977 - 12 - 13

[5] D. Martin Comberbach, John D. Bu'lock, Automatic on - line fermentation headspace gas analysis using a computer - controlled gas chromatograph, Biotechnology and Bioengineering, 1983, 25: 2503 - 2518

[6] Agilent (HP) 7683 automatic liquid sampler Installation Guide

[7] 意大利 HT300A 气相液体自动进样器

[8] 日本岛津 AOC - 5000 自动进样器

[9] S7 - 200 可编程控制器系统手册西门子 (中国) 有限公司

[10] 张国利, 超小型 PLC 数字逻辑程序设计方法的应用, 马钢合力金属制品有限公司

[11] 肖克绪, 脉冲调宽功放电路在控制系统中的应用, 昆明理工大学学报, 理工版, 1999, 24 (6): 73 - 77

[12] 田江平, 刘双庆, 模糊神经元控制新算法探讨, 可编程控制器与工厂自动化 (PLC FA), 2004, 7: 114 - 117

[13] 谢少荣, 蒋蓁, 罗均, 林中华编著, 现代控制与驱动技术, 2005, 3

[14] 弭洪涛, 曲萍萍, 张秀菊, 步进电机在高精度位置控制系统中的应用, 北华大学学报 (自然科学版), 2003, 4 (3)

[15] 李勇棉, 丁朋林, 王国秀, 复杂可编程逻辑器在步进电机驱动器中的应用伺服技术, 2002, 3

[16] 张华宋, 蔡明奇, PLC 步进式伺服系统的研究, 上海交通大学学报, 1993, 27 (2): 110 - 119

[17] 杨家强, 何国金, 用 PLC 主控单元直接控制步进电机的研究, 制造业自动化, 2001, 23 (3): 50 - 52, 55

[18] 高飞, 汤志祥, 刘后中, PLC 在定位系统中的应用, 上海工程技术大学学报, 2001, 15 (4): 272 - 276

[19] 俞茂超, 可编程控制器在位置控制领域的应用, 电讯工程, 1998, 3: 10 - 18

[20] 魏志强, 张咏梅, 多轴运动控制器 (PMAC) 在直流力矩电机伺服控制中的应用, 光电技术, 2004, 19 (6): 41 - 43