

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2023.01.008

氢火焰离子化检测系统设计

胡荣春^{1,2}, 陆钊^{1*}, 周培松¹

(1 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境光学与技术重点实验室,
安徽 合肥 230031;
2 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要: 设计了基于氢火焰离子化检测方法的有机物检测系统。介绍了系统的工作原理, 并基于此优化了系统的结构设计; 根据系统的反应条件, 设计了系统的控制电路; 针对系统检测信号微弱、动态范围广的特点, 使用跨阻放大的方法设计了量程可切换的电流检测电路, 实现了大范围的微电流检测。使用甲烷标准气体测定了系统性能, 实验结果表明: 标准样品重复性测量相对标准偏差均小于2%, 线性相关系数大于0.99。

关键词: 氢火焰离子化; 微电流检测; 跨阻放大; 量程切换

中图分类号: X851

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2023)01-082-007

Design of hydrogen flame ionization detection system

HU Rongchun^{1,2}, LU Fan^{1*}, ZHOU Peisong¹

(1 Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, HFIPS,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2 University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: An organic matter detection system based on hydrogen flame ionization detection method is designed. The working principle of the system is introduced firstly, and then the structural design of the system is optimized based on the principle. According to the reaction conditions of the system, the control circuit of the system is designed. In view of the weak detection signal and wide dynamic range of the system, a current detection circuit with switchable range is designed by using the method of transimpedance amplification, which realizes a wide range of micro-current detection. The performance of the system is quantified by methane standard gas, and it is shown that the relative standard deviation of standard sample repeatability measurement is less than 2%, and the linear correlation coefficient is greater than 0.99.

Key words: hydrogen flame ionization; micro-current detection; transimpedance amplification; range switch

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(41605020), 国家自然科学基金重大研究计划(91544232)

作者简介: 胡荣春(1992-), 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事监测技术的研究。E-mail: rchu@aiofm.ac.cn

导师简介: 陆钊(1976-), 安徽合肥人, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事颗粒物测量仪器研发研究。E-mail: lufan@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2019-04-28; 修改日期: 2022-06-22

*通信作者。

0 引言

氢火焰离子化检测器 (FID) 是利用氢火焰作为电离源, 使有机物电离产生电信号的检测器。其对所有有机物都有响应, 并且响应值与有机物的含碳量成正比^[1]。FID 具有灵敏度高、线性范围宽等优点, 常用于微量至常量的分析^[2]。作为一种检测器, FID 配合不同仪器, 在环境监测、石油化工、医药卫生、有机化学、食品发酵等领域都有着广泛应用^[3,4]。

FID 的检测性能主要与系统结构和电流检测电路有关。由于 FID 结构简单、性能优异, 因此经过几十年的发展, 其结构仍无实质性变化^[5]。FID 输出的电流信号微弱、范围广, 因此实现大范围的微弱信号检测是 FID 电流检测电路的设计难点。

本工作设计了基于氢火焰离子化原理的有机物检测系统。设计了电流检测电路, 实现了微电流的检测; 设计了控制电路, 实现了整个系统的自动化控制; 并优化了系统的结构设计, 提升了系统的检测性能。

1 实验方案与装置

1.1 系统基本原理

氢火焰离子化检测系统的工作原理如图 1 所示。在离子室内, 被测有机物在氢火焰中发生电离反应, 产生正离子和电子。正离子和电子在高压形成的电场作用下, 分别向图 1 中的收集极和极化极移动, 经收集极收集后形成离子流。离子通常不能完全被收集, 其收集效率与离子室的结构有关。在一定范围内, 离子流大小与单位时间进入离子室的碳原子数成正比, 因此通过检测离子流的大小可以实现对有机物的定量检测。离子流由电流检测模块转换成相应关系的电压信号, 经微控制器 (MCU) 处理并上传至上位机。基于 FID 原理的检测器产生的离子流具有信号微弱 (最小为 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ A)、动态范围宽 (量程跨度为 $10^7 \sim 10^8$) 的特点, 因此设计具备大动态范围的电流检测电路是重点。

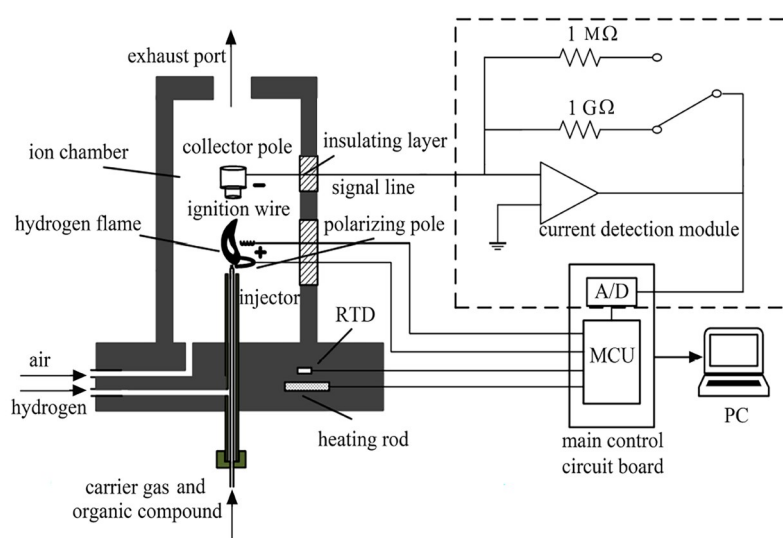


图 1 氢火焰离子化检测系统原理图

Fig. 1 Principle diagram of hydrogen flame ionization detection system

1.2 系统电路设计

根据1.1节所述检测原理,设计了电流检测电路实现离子流检测,并利用MCU系统来控制传感器测量条件,处理传感器测量数据。

图2为系统电路框图,其中电流检测模块实现了检测微电流的功能;温控模块通过PID算法产生脉宽调制信号(PWM),实现了控制离子室温度的功能,在离子室工作时加热至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,防止水汽冷凝导致离子室绝缘性降低而增大离子流噪声;MCU经放大隔离电路输出控制信号实现了控制点火、高压以及气路开关的功能,满足了离子室的反应条件。

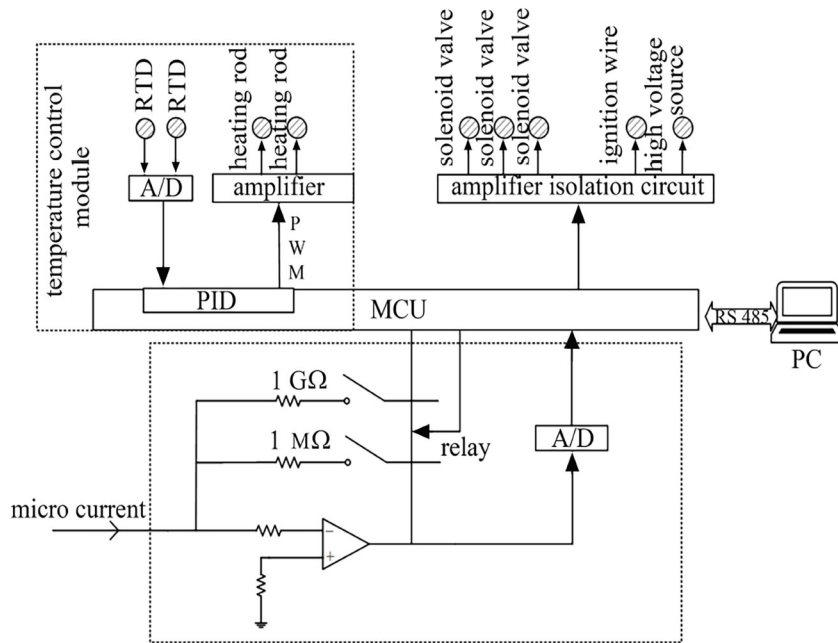


图2 系统电路框图

Fig.2 Circuit block diagram of the system

1.3 电流检测电路设计

电离反应产生的离子流具有信号微弱、动态范围宽的特点,因此对电流检测模块要求较高。设计的电流检测模块如图2所示,采用跨阻放大电路实现电流到电压的转换;采用继电器切换反馈电阻的方式实现大动态范围的电流检测,其中电路元件选取和电路板设计是难点。

电路元件主要针对运放和反馈电阻来选取。运放的偏置电流是影响电流检测的主要因素,如果偏置电流大于被测电流,被测电流信号将被淹没^[6]。由于本次检测的目标电流最小为 0.1 pA ,所以运放的偏置电流必须远小于 0.1 pA 。运放的输入电阻也要远大于反馈电阻,否则对信号有很大的分流作用。此外,运放需满足噪声系数小、失调电压低、温漂小等条件。

遵循上述的选取原则,选择了运放ADA4530-1,其具有偏置电流低($< 20\text{ fA}$)、输入阻抗大($> 100\text{ T}\Omega$)、电流噪声小(0.07 fA/Hz)、失调电压小($\pm 70\text{ }\mu\text{V}$)、失调电压漂移小($0.13\text{ V/}^{\circ}\text{C}$)等优点。

为了检测 0.1 pA 的电流,选择了 $1\text{ G}\Omega$ 的反馈电阻。电阻材料为真空金属氧化物,当阻值为 $1\text{ G}\Omega$ 时,精度达到了1%。由于电阻使用了真空玻璃封装,所以还具备极佳的防潮性能和较低的温度系数,受环境温湿

度影响小, 阻值长期稳定。

除了元件选择外, 电路板的设计也决定了电流的检测精度。电路板的设计遵循低漏电流、低噪声的原则。电路板材选择了高阻抗的 ($5 \times 10^5 \Omega/\text{mm}$) 的 ROGERS-4350B 材料; 电路板接头部分选择了 BNC 接头 (绝缘部分为 $1 \times 10^7 \Omega/\text{mm}$ 的特氟龙材料)。为了降低外部噪声的干扰, 实验中将放大电路板完全密封在金属盒内, 并采用金属外壳接地的方式, 有效地屏蔽了外部噪声。

针对电流动态范围大的特点, 通过 MCU 控制继电器的通断来切换反馈电阻的方式实现了不同范围的电流检测。A/D 转换器为 24 位的 ADS124S08 芯片, 其分辨率达到了 $0.3 \mu\text{V}$ 。结合 24 位 A/D 转换器, 选择阻值为 $1 \text{ G}\Omega$ 和 $1 \text{ M}\Omega$ 的电阻作为反馈电阻, 实现了 $0.1 \sim 10^6 \text{ pA}$ 范围的电流检测。

1.4 MCU 控制系电路设计

使用意法半导体公司的 STM32F103 系列芯片作为控制系统的 MCU, 该芯片具有性能高、外设丰富等特点, 满足了控制的功能需求。系统使用 MCU 来实现点火、高压、气路开关等反应条件的自动控制。系统的温控模块使用铂电阻作为测温元件, 加热棒作为加热元件, 通过数字比例-积分-微分控制器输出脉宽调制信号控制继电器的通断时间比来控制加热功率, 使离子室的温度保持在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。此外, MCU 通过 RS485 接口电路与上位机通信, 执行上位机命令并实时上传检测数据。

1.5 离子室的结构设计

离子室是整个检测系统的核心部分, 其结构如图 1 所示, 由喷嘴、收集极、极化极、点火丝等部件组成。离子室结构设计的合理性对整个系统的性能有很大的影响。

选择了具有优良绝缘特性和化学惰性的石英喷嘴, 在降低漏电流的同时, 减少了对被测样品的吸附及催化, 提升了离子的收集效率, 并降低了离子流噪声。选择了圆筒形的收集极, 相比较平板型、盘状收集极, 在相同极化电压下, 圆筒形的收集极对离子有更高的收集效率^[7]。极化极与喷嘴放置在同一平面, 当极化极高于喷嘴时, 易受到火焰产生的热离子的影响, 使离子流噪声增加; 当极化极低于喷嘴时, 导致离子到达电极时间变长, 正负离子再结合的几率大, 进而降低了收集效率。

2 实验结果与讨论

2.1 电流检测实验

实验使用了 KEITHLEY 数字源表作为测量工具来测试电流检测模块的检测误差。数字源表连接到电流检测模块, 产生不同大小的电流 (电流准确度 0.012%)。电流检测模块检测到电流后输出电压, 记录输出电压值并计算相对误差。本次实验中, 电流检测模块的反馈电阻阻值分别选择 $1 \text{ G}\Omega$ 和 $1 \text{ M}\Omega$ 。实验结果如表 1 所示。表中数据显示, 电流检测模块的电流检测相对误差均小于 2% 。

系统总噪声包含电流检测模块噪声和离子流噪声。如图 3 (a) 所示, 反馈电阻为 $1 \text{ G}\Omega$ 时, 系统的总噪声为 0.5 pA , 远大于电流检测模块噪声 11 fA 。可认为此时系统噪声的来源主要为离子流噪声。反馈电阻为 $1 \text{ M}\Omega$ 时, 电流检测范围为 $1 \sim 10^3 \text{ nA}$ 。此时电流的设计检测下限为 1 nA , 远大于系统噪声 20 pA , 此时可认为系统噪声对于信号检测的影响可以忽略不计。如图 3 (b) 所示, 反馈电阻为 $1 \text{ G}\Omega$ 和 $1 \text{ M}\Omega$ 时, 检测模块的检测范围为 $0.1 \sim 10^6 \text{ pA}$, 且在各自的检测范围内, 检测电压和检测电流的线性相关系数都能达到 0.9999 , 满足了检测要求。

表 1 电流检测误差

Table 1 Current detection error

被测电流/pA	反馈电阻/ Ω	理论输出电压/mV	测量输出电压/mV	相对误差/%
0.1	1 G	0.1	0.098	2.01
1	1 G	1.0	0.982	1.81
100	1 G	100.0	99.211	0.80
200	1 G	200.0	198.323	0.85
500	1 G	500.0	499.421	0.12
1000	1 G	1000.0	998.623	0.14
10000	1 M	10.0	10.131	1.01
100000	1 M	100.0	100.512	0.50
200000	1 M	200.0	200.621	0.30
500000	1 M	500.0	500.321	0.06
1000000	1 M	1000.0	999.987	0.01

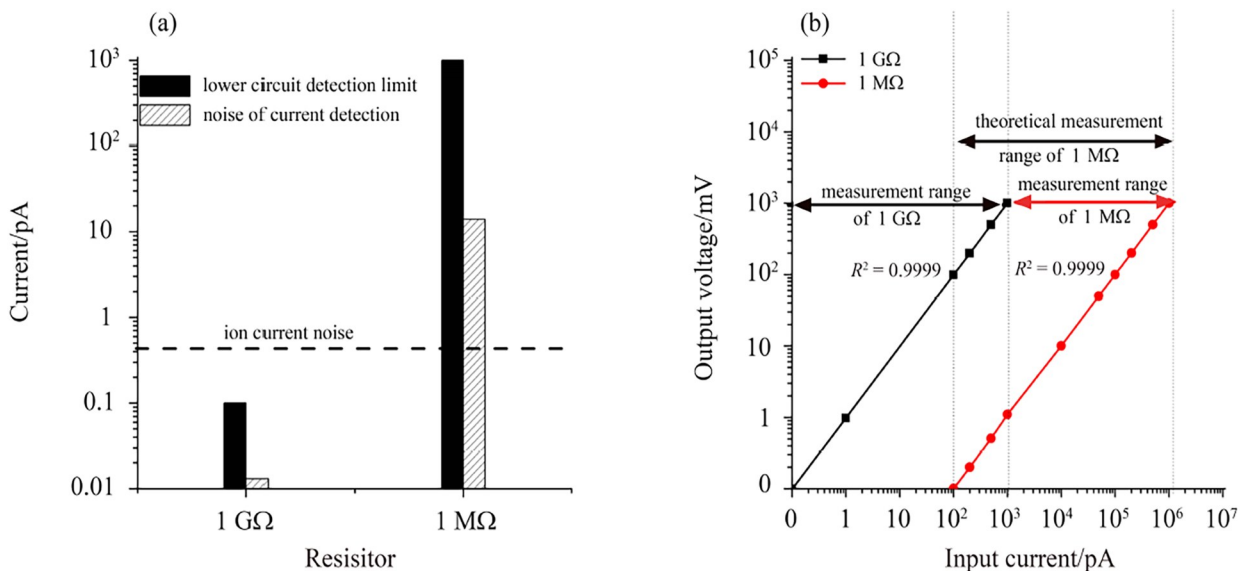


图 3 电流检测图。(a) 电流噪声；(b) 线性曲线与检测范围

Fig.3 Current detection diagram. (a) Current noise; (b) linear curve and detection range

2.2 甲烷定量分析条件和方法

FID 检测器温度为 200 °C；电场电压为 300 V；氢气 (纯度 > 99.999%) 流量为 30 ml/min；空气流量为 300 ml/min；载气为高纯氮气(纯度 > 99.999%)，流量为 30 ml/min。

FID 升温至 200 °C 后点火，点火成功后，甲烷吹扫定量环。1 min 后，切换电磁阀通道，N₂ 吹扫定量环，将定量环内的甲烷送往 FID 气室检测。

2.3 重复性和线性

重复测量甲烷 (浓度: 50 mol/mol, 进样体积: 50、200、500 μ L) 5 次, 5 次混合标准气体的峰形叠加如图 4 (a) 所示, 测量结果如表 2 所示。峰面积 (单位: pA·s) 相对标准偏差均小于 2%。

重复进样不同浓度的甲烷标准气体 (进样浓度分别 50、100、1000、2000 mol/mol, 进样体积为 50 μ L) 5 次,

表 2 系统的重复性

Table 2 Repeatability of the system

Sample volume/ μL	Peak area/(pA·s)					RSD/%
	1	2	3	4	5	
50	72.13	73.67	72.36	71.49	70.85	1.47
200	250.22	255.72	252.16	255.56	253.28	0.92
500	521.03	512.13	507.32	515.53	525.22	1.37

其峰面积与进样浓度的关系如图 4 (b) 所示。四种浓度的甲烷线性相关系数大于 0.99。

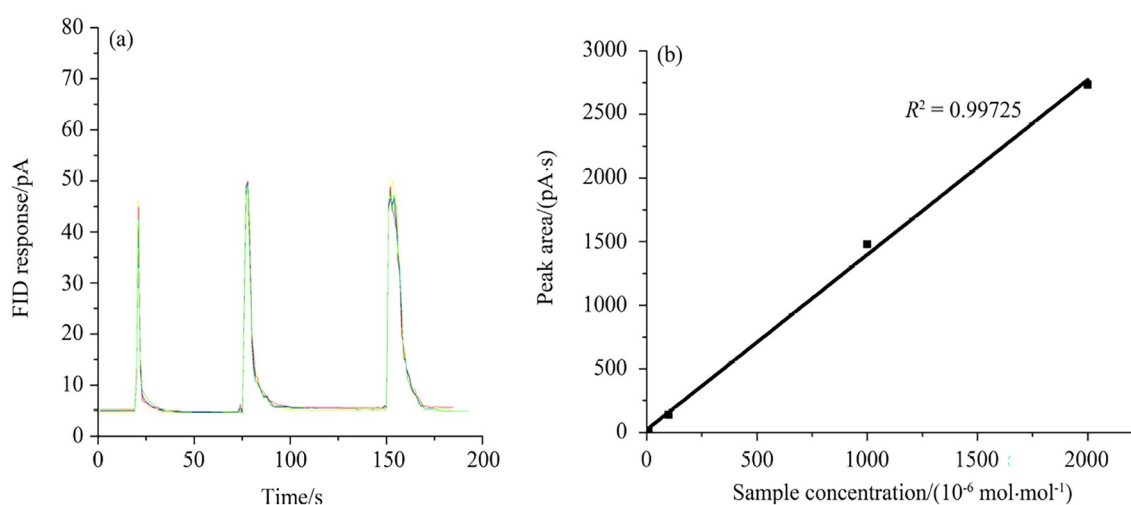


图 4 甲烷标准气体实验图。(a) 色谱图; (b) 线性曲线

Fig.4 Experiments of methane standard gases. (a) Chromatogram; (b) linear curve

3 结 论

设计了基于氢火焰离子化方法的有机物检测系统。根据系统的检测需求, 设计了 MCU 控制系统, 实现了反应需要的高压、点火和温度控制等功能; 利用 fA 级偏置电流的运放和 24 位的 A/D 转换器实现了高精度、大动态范围的电流检测, 其检测下限为 0.1 pA, 动态范围达到 10^7 , 相对误差小于 2%。

以标准气体甲烷作为被测物验证系统的重复性与线性。实验结果表明, 峰面积标准偏差低于 2%, 线性相关系数大于 0.99, 验证了 FID 线性范围宽的特点。

参考文献:

- [1] Ibrahim E A, Gul W, Gul S W, *et al.* Determination of acid and neutral cannabinoids in extracts of different strains of cannabis sativa using GC-FID [J]. *Planta Medica*, 2018, 84(4): 250-259.
- [2] Williams B J, Goldstein A H, Kreisberg N M, *et al.* An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal desorption aerosol GC/MS-FID (TAG) [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40(8): 627-638.

- [3] You K, Zhang Y J, Liu G H, *et al.* Design and comparative experiment of vehicle exhaust THC measurement system based on FID [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2017, 12(1): 43-49.
尤坤, 张玉钧, 刘国华, 等. 基于FID的机动车尾气THC测量模块设计与对比实验 [J]. 大气与环境光学学报, 2017, 12(1): 43-49.
- [4] Dong Y P, Yu Y Y, Song Z H, *et al.* Study on VOCs automatic monitor based on GC-FID [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 31(5): 53-57.
董艳平, 喻义勇, 宋祖华, 等. 基于GC-FID分析方法的VOCs自动监测仪测试研究 [J]. 环境科技, 2018, 31(5): 53-57.
- [5] Rampazzo V, Ribeiro L F, Santos P M, *et al.* Multi-block analysis coupled with GC-FID and ATR-MIR for the evaluation of thermal degradation in vegetable oils [J]. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1081/1082: 118-125.
- [6] Zhou P L, Zhang J L, Wang Z B. Design of detecting circuit of weak current in photo ionization sensor [J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2011, 30(4): 108-110.
周佩丽, 张记龙, 王志斌. 光电离传感器中微电流检测电路的设计 [J]. 传感器与微系统, 2011, 30(4): 108-110.
- [7] Wang J W, Peng H, Duan C F, *et al.* Development of a micro-flame ionization detector for portable gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(3): 439-442.
王建伟, 彭虹, 段春风, 等. 微小型氢火焰离子化检测器及在色谱中的应用 [J]. 分析化学, 2011, 39(3): 439-442.