

NMR 仪器温控系统测试与校正

任 智,张 志

(中国科学院 武汉物理与数学研究所 波谱与原子分子物理国家重点实验室,湖北 武汉 430071)

摘 要:介绍了一型自主研制的温控系统的原理与结构,采用核磁共振(NMR)实验测温方法检测了温控系统的精确性和稳定性.针对精确性进行了设计校正,校正后精确度达到了 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$.指出了稳定性方面的特点与不足之处,提出改进意见.

关键词:自主研制;NMR 谱仪;温控系统;测试;校正

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2010)03-0146-06

在核磁共振(NMR)实验中,往往需要在一定的范围内改变样品温度,以研究分子动态变化,或者实验重点为对温度效应的测量,利用化学位移随温度的变化来研究化合物的性质.因此,对于一台成熟的 NMR 谱仪,温控系统是一个必不可少的组成部分.温控系统的准确性与稳定性既是使用者所迫切想了解的,同时也是设计人员应该重点关注的.为了测试我室自主研制的 NMR 谱仪所配置的温控系统的性能以及进行必要的校正,我们对其进行了各个方面的试验.

1 原理概述

NMR 仪器所配备的探头其变温范围一般都可达到 $-100\sim +150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、NMR 磁体的强磁场和探头体积等原因要求温度测量和控制需要远距离完成、用于测温的传感器不能给实验带来电磁信号干扰等诸多因素是在选择测温传感器时必须考虑的.

目前,NMR 仪器探头普遍采用热电偶作为探头内样品温度测温传感器,其具有结构简单、测量范围宽、准确度高、热惯性小、输出信号为电信号便于远传或信号转换等优点.热电偶是采用 2 种不同但符合一定要求的导体或半导体,将其一端焊接起来作为测量端(也称作工作端);另一端保持温度恒定称作参考端(也称作自由端),利用两端温差与热电势的函数关系来测量温度的一种感温元件.例如 2 种

材料成分不同的导体或半导体 A 和 B 组成闭合回路,如图 1 所示.当 $t > t_0$ 时,回路中就有电流产生,因而在回路中就形成电势,这种电势就被称为塞贝克电势.

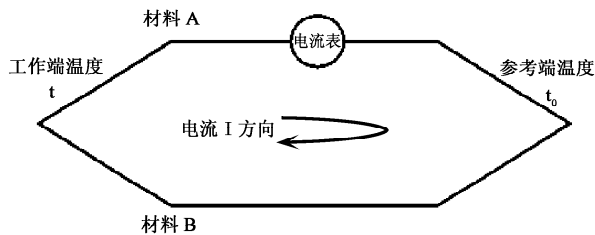


图 1 热电偶原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermocouple

如果热电极 A、B 材料一定,则热电势大小仅与两接点温度有关,而与热电偶的长度、粗细等无关.回路热电势为:

$$E_{AB}(t, t_0) = E_{AB}(t) - E_{AB}(t_0) \quad (1)$$

式中, $E_{AB}(t)$ 、 $E_{AB}(t_0)$ 分别为两接点热电势; t 、 t_0 分别为两接点处温度;A、B 分别为两热电极材料.

热电偶电极电压 E 与温度 t 的互转换关系为:

$$E = \sum_{i=0}^n c_i t^i \quad (2)$$

把 E 分解为 t 的傅里叶级数,系数为 c_i ;

$$t = \sum_{i=0}^n d_i E^i \quad (3)$$

把 t 分解为 E 的傅里叶级数,系数为 d_i ;其中 c_i 、 d_i 是热电偶的标准公式系数,可查询相应热电偶型号资料得到,计算精度与级数展开项的数目 n 成正比.

因此,利用测量端的热电势大小就可以确定被测对象的温度,这就是热电偶的基本测温原理. t_0 的确定方法,或者说冷端补偿方法的有很多种,它们对温度测量的精度有着很大影响^[1]. 冷端补偿是由温控系统来完成的.

2 自主研制的温控系统结构简述

该温控系统主要由温度控制模块、温度采集模块和加热模块三部分组成. 温度控制模块包含微处理器 STM32 和 CAN 通信接口,负责温度的采集、控制与数据的收发;温度采集模块主要包含 A/D 转换器及其外围电路,完成模拟温度量到数字量的转换,转换后的数据经控制模块处理后发送给用户或进行变温控制;加热模块给探头内的加热丝提供加热用的电源,该电源是经过 PWM 调制的,因而温度控制模块通过改变 PWM 的占空比就可以对温度进行控制. 整个模块的组成如图 2 所示.

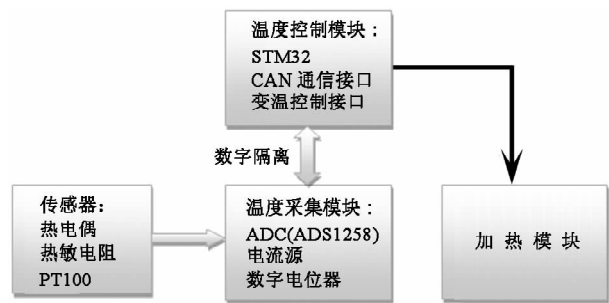


图2 温控系统组成框图

Fig.2 Block diagram of temperature control system

热电偶: T 型,测温范围 $-270 \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$;热敏电阻: $20\text{ K}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$,用于冷端补偿,测温范围 $-30 \sim 51\text{ }^{\circ}\text{C}$; PT100:用于过温保护,测温范围 $-200 \sim 660\text{ }^{\circ}\text{C}$.

如图 2 所示,一共有 3 个传感器模拟量需要被采集. 首先是探头内热电偶的输出电压,该电压的大小反映了样品温度的高低,由于这个输出电压在常温时只有几十 μV ,因此需要先进行放大后才能被 ADC 采样;其次是热电偶冷端热敏电阻两端的电压,采集这个电压是用来计算冷端温度,供热电偶输出电压冷端补偿使用,这样每个温度值就对应一组热电偶输出电压和冷端温度;最后是探头内 PT100

两端的输出电压,采集这个电压是用来做过温保护,当该电压超过设定温度所对应的上限电压时,系统软件自动停止变温,防止探头内温度过高^[2].

上述 3 个外部模拟量的采集是由温度采集模块中的 ADC (ADS1258) 完成的,该芯片具有 24Bits 的转换精度,满足采样数据的精度要求. 温度采集模块中还含有 1 个 $10\text{ }\mu\text{A}$ 和 1 个 1 mA 的电流源,分别给热敏电阻和 PT100 供电,然后根据电阻两端的电压大小来计算出各自所对应温度下的阻值. 另外,该模块中还含有一个数字电位器,用来设置过温保护的上限电压,该电压与 PT100 两端电压接到一个比较器的两个输入端,比较器的输出用来控制继电器的断开与闭合,这样,当探头内温度超过设定的上限时,硬件部分就自动断开继电器而停止加热.

测得热敏电阻阻值后,通过插值计算得出对应冷端温度 t_0 ,再根据热电偶电压与温度关系式(2)计算得出对应 $E_{AB}(t_0)$,热电偶另一端电压测得为 $E_{AB}(t,t_0)$,由:

$$E_{AB}(t) = E_{AB}(t,t_0) + E_{AB}(t_0) \tag{4}$$

得出待测端电压,再经公式(3)计算出待测端温度 t_0 与设定温度进行比较后通过控制加热功率大小,使得 t 升高或降低或维持不变,以达到所设置要求的温度.

该温控系统使用在 NMR 的特殊环境下,有着其特别的性能要求,在国内尚属首创. 相比于一般的热电偶温控系统所使用的冷端补偿方法^[3-4],该温控系统的测温方法具有成本更低、精度更高、稳定性和安全性更好等诸多优点,其性能可以与国际知名 NMR 谱仪厂商的温控系统^[5]相媲美.

3 温控系统测试试验

衡量温控系统性能优劣的主要要素是控温精度和控温稳定性这两个方面. 为了测试这台温控单元的精度、稳定性,我们设计了如下系列实验.

3.1 控温精度试验

在自主研制的 500 MHz 核磁共振液体高分辨谱仪上用该温控单元进行一系列的温控实验,所用样品为最常用的高温标定样品 1,2 - 乙二醇 (100%)^[6],温度测试范围为 $25 \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,每间隔 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测一次. 为保证样品受热均匀,每次都是达到设定温度 30 min 后再开始采样.

实验条件:单脉冲实验;谱宽为 6 000 Hz;脉宽

与功率为 7 μ 和 58 (90°脉宽、功率参考值为 14 μ、58);累加 1 次。

在乙二醇(标样)中 OH 质子与 CH₂ 亚甲基质子之间的化学位移差 Δδ 与温度 *t*(℃)有如下关系:

$$t = -110.40\Delta\delta + 206.11 \tag{5}$$

从实验得到的谱图(图 3)上可以计算出样品的真实温度,通过与设置温度对比就可以得知温度准确与否。

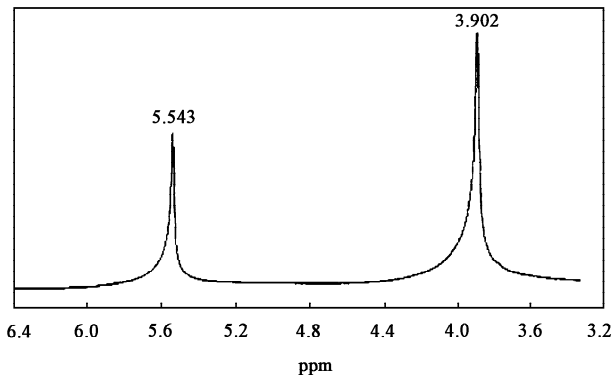


图 3 乙二醇¹H NMR 谱
Fig. 3 ¹H NMR spectrum of ethylene glycol
OH 峰化学位移为 5.543 ppm, CH₂ 化学位移为 3.902 ppm,可计算出样品温度为 24.9℃

3.2 稳定性实验

选取与常温差 +5、+10、+15℃ 3 个温度点. 在每个温度点上温度稳定后,每隔 60 s 采样 1 次,重复 100 次. 实验条件基本同 3.1 节精度试验. 通过统计这 100 个数据得出温度波动范围。

上面的实验安排在一次完成,时间为连续 2 d. 谱仪状态、样品性能都可视为基本无变化,环境温度变化亦不大。

4 试验数据分析与问题对策

4.1 控温精度试验数据

由于温控系统联机后显示探头内样品温度开始就有 26℃,而用于实验的 NMR 谱仪没有配备制冷设备,且该系统在设置温度超过 40℃后样品温度不再上升(原因不明),所以最后取得的数据为从 28℃到 39℃(环境温度为 22℃左右),实验数据见表 1 所示。

从表 1 中我们可以看到温差最大 5.9℃,最小 4.4℃,波动幅度达到了 1.5℃。

表 1 精度实验数据
Table 1 Data of accuracy test

设置温度 <i>t</i> ₁ /℃	化学位移差 /ppm	实测温度 <i>t</i> ₂ /℃	<i>t</i> ₁ 与 <i>t</i> ₂ 温差/℃
28	1.667	22.1	5.9
29	1.656	23.3	5.7
30	1.645	24.5	5.5
31	1.633	25.8	5.2
32	1.624	26.8	5.2
33	1.614	27.9	5.1
34	1.604	29.0	5.0
35	1.595	30.0	5.0
36	1.583	31.4	4.6
37	1.575	32.2	4.8
38	1.565	33.3	4.7
39	1.554	34.6	4.4

从公式(4)中我们可以看到,*E*_{AB}(*t*,*t*₀)、*E*_{AB}(*t*₀)的精确与否直接影响到温度精度. *E*_{AB}(*t*,*t*₀)是探头内的热电偶端电压实测值,所用探头为商业产品,其可靠性是有保证的,因此,*E*_{AB}(*t*,*t*₀)的值是准确可信的. *E*_{AB}(*t*₀)中,*t*₀是通过测量热敏电阻两端电压,得到对应温度下的电阻值,再通过查“温度-阻值特性表”得出的. 如果表中的阻值对应的温度有误差,通过 *t*₀→*E*_{AB}(*t*₀)→*E*_{AB}(*t*)→*t* 误差传递,那么最终 *t* 也将是不正确的. 很明显,“温度-阻值特性表”正是影响温度精度的关键所在. 我们需要对所用热敏电阻的温度-阻值特性进行实测验证。

NMR 谱仪的使用环境决定了热敏电阻所测量的温度一般都是室内环境温度,0~40℃的范围足以保证使用需求. 为了取得精确的温度-阻值特性,我们对热敏电阻在 0~40℃范围内的阻值进行了标定。

首先使用经过计量标定过的,精度为 0.1℃的水银温度计对高低温恒温箱进行标定试验. 取得各温度点下高低温恒温箱温度稳定时间及温度准确性数据后,将温控系统控温功能模块和温度采集模块电路板从温控单元机箱中取出,移至高低温恒温箱外. 探头和有热敏电阻的连接线一端一起放入高低温恒温箱中. 整个系统按要求连接正确后,通过外接直流电源供电使其处于可工作状态. 控制是通过计算机上的专用软件(设计人员提供,通过该软件可以获取各模拟量具体数值)来完成,计算机与温控模块通过以太网转 CAN 总线接口适配器相连. 通电工作后直接读取热敏电阻两端电压值,计算对应电阻值(通过热敏电阻电流恒定为 10 μA). 从 0℃到 40℃,1℃为步长步

进,得到温度-阻值特性表.表2是热敏电阻参考阻值与实测阻值数据对照(部分).

表2 热敏电阻阻值(部分)
Table 2 Thermistor resistance(part)

温度 /℃	参考阻值 /kΩ	实测阻值 /kΩ	阻值差 /kΩ
15	28.36	29.51	1.15
16	27.36	28.86	1.50
17	26.40	28.10	1.70
18	25.48	27.33	1.85
19	24.60	26.66	2.06
20	23.74	25.95	2.21
21	22.94	25.26	2.32
22	22.16	24.57	2.41
23	21.40	23.97	2.57
24	20.68	23.33	2.65
25	20.00	22.77	2.77
26	19.34	22.12	2.78
27	18.70	21.57	2.87
28	18.10	21.02	2.92
29	17.50	20.49	2.99
30	16.94	19.94	3.00

实测与参考阻值有较大的出入,而且不是线性的,随着温度的升高差值越大.因此在最后简单的用一个温度差值来修正温度也是行不通的.要得到更可靠的温度值必须对每一个热敏电阻的“温度-阻值特性表”进行校正,只有这样温度精度才能得到保证.表3是将实测得到的温度-阻值特性表写入温控单元单片机内后重复精度测试实验得到的部分数据.

表3 校正后的精度实验数据
Table 3 Corrected data of accuracy test

目标温度 t_1 /℃	化学位移差 /ppm	样品温度 t_2 /℃	t_1 与 t_2 温差/℃
25	1.649	24.1	0.9
28	1.620	27.3	0.7
30	1.602	29.2	0.8
35	1.555	34.4	0.6

从表3中可看出还是存在较大误差,但误差的波动相对已经小多了,通过软件方式在最后的温度输出上进行修正可以将误差控制在 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$.考虑温控系统的结构,目前的误差可能来自电流源

($10\text{ }\mu\text{A}$)的不准确或不稳定,要得到更高可靠性的温度-阻值特性表,电流源也需要校准.限于没有合适的高精度电阻,对 $10\text{ }\mu\text{A}$ 电流源的测量与校正工作暂时无法进行.

4.2 稳定性实验数据

由于设置温度与样品真实温度有误差,我们取每个温度点的平均温度为置信温度,视与平均温度的差值为波动幅度,表4是3个温度点的平均样品温度及波动范围.

表4 稳定性数据
Table 4 Data of stability test

控温升幅	平均温度	波动幅度
+5	25.4	-0.2 ~ +0.2
+10	30.0	-0.1 ~ +0.1
+15	33.7	-0.1 ~ +0.2

为了避免温度显示不准确带来的干扰,同时以便直观的显示波动程度,我们对每一个实验,任取连续50次的数据,给出化学位移差与时间的变化关系图,由式(5)可推算出化学位移差每变化 0.001 ppm ,温度大概变化了 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.图4a、4b、4c分别显示3个温度下化学位移差随时间的变化.

从图4和表4所示数据来看,该温控系统稳定性的特点:大部稳定,波动时幅度过大.

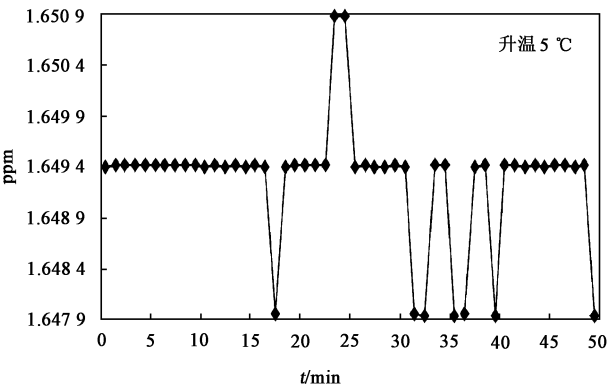
为了进行比对,我们又在VARIAN公司的INOVA600型谱仪上进行了同样的温控稳定性实验.图5是INOVA600上 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的实验数据,同样为了在图5上显示更明细的变化,只取了连续50个点的数据.

VARIAN的温控系统基本做到在 0.001 ppm 以内波动,也就是波动幅度控制在 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内.我们测试的这款温控系统的波动还是较明显的.该温控系统的稳定性还有待提高.

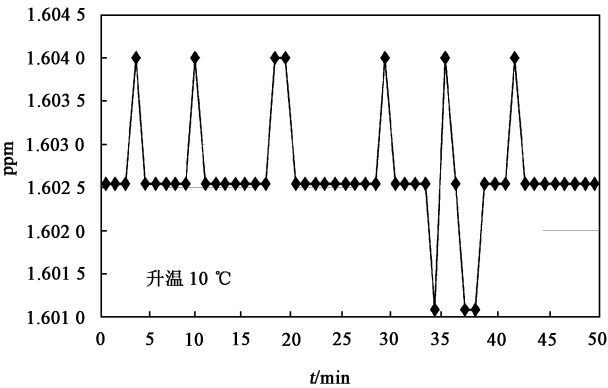
影响稳定性的因素是多方面的,温控系统对PWM的占空比控制参数设置不当及通往探头用于冷却、恒温的两路压缩空气流量控制不合理都有可能引起温度波动.这些因素都是需要设计人员仔细考察,精心设计试验才能解决.

5 结束语

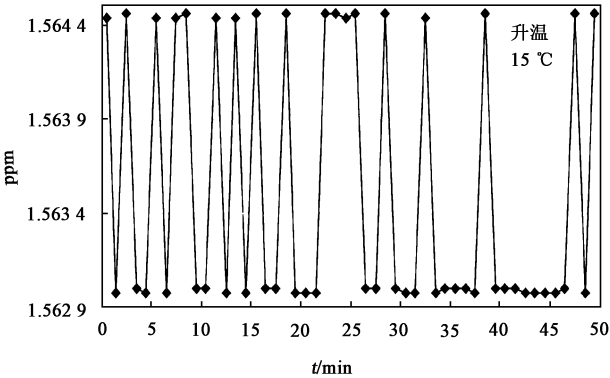
通过以上试验发现,该国产温控系统的精度经过校正和修正后,误差在 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,长时间控温温度



(a) 升温 5 °C 时的波动变化



(b) 升温 10 °C 时的波动变化



(c) 升温 15 °C 时的波动变化

图 4 化学位移差变化图示

Fig. 4 Variation in chemical shift difference

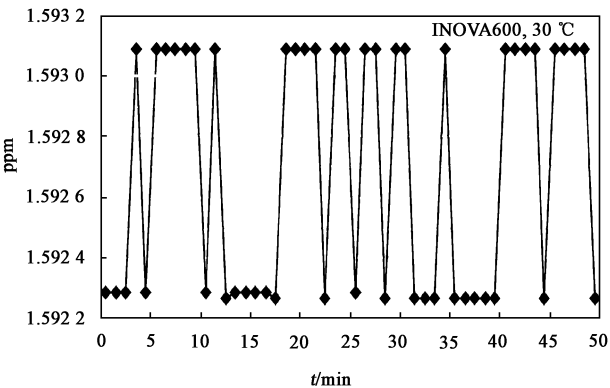


图 5 30 °C 时的化学位移差变化 (INOVA600 谱仪)

Fig. 5 Variation in chemical

shift difference (Inova600 spectrometer) at 30 °C

实验条件:sw 6000;tpwr 58;pw 1; gain 0; d1 60,
设 d1 为总数 200 的阵列,增量为 0;nt 1.

我们将所有测试数据与结果都向设计人员进行了反馈,期待该温控系统性能有进一步的提升.通过试验-分析-改进的过程,我们可以尽最大可能找出设计中的缺陷,以采取措施,改进设计方案,提高产品质量,这也是我们这次测试的目的.

参考文献:

[1] 张裕民,于维海. 热电偶冷端温度补偿电路的设计[J]. 仪表技术与传感器,1993,6:10-13.
[2] Gert N, Helles. PT100 铂电阻温度变送器[J]. 世界电子元器件,2003,8:64-65.
[3] 查美生. 热电偶配用补偿导线测温误差分析及修正方法[J]. 工业仪表与自动化装置,1998,5:3-6.
[4] 凌振宝,王君,朱铠光,张瑞鹏. 数字温度传感器在热电偶冷端补偿中的应用[J]. 传感器技术,2003,22(6):45-46.
[5] Highland Technology, INC. Technical manual for highland technology model L900 temperature controller. 2000:2.

波动也达到了 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. 这些性能参数与设计要求的误差 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 稳定性性能基本上跟 VARIAN 的商业谱仪的温控单元性能一样,但还是有一定差距.

- [6] Berger S, Braun S, 著. 核磁共振实验 200 例 – 实用教程[M]. 陶家洵, 李勇, 杨海军, 译. 第三版, 北京: 化

学工业出版社, 2008: 96 – 98.

Test and Calibration of Temperature Control System in NMR Spectrometer

REN Zhi, ZHANG Zhi

(*Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences,
State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan 430071, China*)

Abstract: The temperature control system is one of the important devices in an NMR spectrometer, its accuracy and stability play important roles in the resolution of the spectrometer. The temperature control system in a home – made NMR spectrometer has been tested and calibrated, showing an accuracy of $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$, and the characteristic and deficiency on the stability of the temperature control system has been described with suggestion of improvement.

Key words: Home – made; NMR spectrometer; temperature control system; test; correction

Classifying number: O657. 61

