

开放式网络离子色谱虚拟仪器及实验室的构建

刘志广, 刘素花, 杨二霞

(大连理工大学化学系, 辽宁, 大连, 116024)

摘要: 在离子色谱分析过程的理论研究及实验的基础上, 采用 Flash 8.0 和 ActionScript 2.0 编程技术, 构建开放式网络离子色谱虚拟实验室。以水中常见阴离子为考查对象, 根据保留值与淋洗液浓度及流速的关系, 构建不同色谱分析条件下, 保留参数的预测模型, 并利用 Flash 组件技术, 构建与虚拟实验配套的虚拟离子色谱工作站。

关键词: 虚拟实验室; 虚拟仪器; 离子色谱; Flash; 工作站

中图分类号: O 642

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2007)12-1696-1700

Construction of the open networked ion chromatography virtual apparatus and laboratory

Liu Zhiguang, Liu Suhua and Yang Erxia

(Department of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, Liaoning, China)

Abstract: On the basis of the research on the ion chromatography theory and experiments, an open networked ion chromatography virtual laboratory was constructed in the paper, using the flash 8.0 technology and the ActionScript 2.0 program technology. As the retention data has some relationship with the component of eluents, taking the anion in water as the object, the retention model in different conditions were put forward. This paper also constructed the virtual workstation which corresponds to the ion chromatography virtual experiment.

Key words: virtual laboratory, virtual apparatus, ion chromatography, flash, workstation

Liu ZG, Liu SH and Yang EX. Construction of the open networked ion chromatography virtual apparatus and virtual laboratory. Computers and Applied Chemistry, 2007, 24(12):1696-1700.

1 引言

虚拟现实技术日益成熟, 使虚拟仪器(VI)和虚拟实验室(VL)在科学研究、教育培训等方面得到广泛关注和运用, 同时构建网络化、场景化、智能化和高交互的虚拟实验室已成为研究的热点^[1-4]。离子色谱作为一种高效液相色谱, 是分析化学领域应用较广的分析法之一。目前的离子色谱分离模型软件^[5-8]多是研究复杂的模型构建和数学计算, 以提高预测的精度及优化分析条件为目的, 缺乏简便的数学预测模型, 集可视化实验模拟操作训练、优化分析条件与结果预测为一体, 以人员培训、研究性实验设计等为目的的实验模拟练习软件。

本文利用 Flash 8.0 矢量动画技术和 ActionScript 2.0 编程技术, 构建了一套网络化、场景化、高交互、智能化的离子色谱虚拟仪器和虚拟实验室软件。并依据离子色谱基本理论, 色谱保留值与淋洗液浓度及流速的关系, 以 KOH 为淋洗液, 水中常见阴离子为考察对象, 构建不同色谱分析条件下

保留参数的预测模型。利用组件技术, 开发与虚拟离子色谱实验相配套的离子色谱工作站, 实现了从控制仪器操作到动态绘制色谱流出曲线; 从实验数据的实时处理到动态绘制标准曲线和实验报告的输出, 模拟离子色谱实验全过程, 所完成的软件具有较大的实际应用价值。

2 离子色谱理论讨论和预测模型的建立

本文旨在模拟淋洗液浓度及流速变化与组分保留时间、峰形参数、分离度之间的变化规律, 构建出数学模型, 使用者在虚拟实验室中, 可以通过操作虚拟仪器和配套的虚拟工作站, 获得与实际实验相近的色谱流出曲线和分析结果, 达到模拟实际实验过程的目的。

离子色谱的分离机理主要是离子交换。影响离子交换平衡的因素很复杂, 涉及热力学和动力学两方面因素, 集中表现在组分离子的保留参数和峰形上。作为简化, 本文采用式(1)修正的高斯分布曲线来描述色谱峰形。

收稿日期: 2007-05-09; 修回日期: 2007-06-28

基金资助: 世行贷款 21 世纪初高等教育教学研究项目 (12831303043)

作者简介: 刘志广 (1956—), 男, 河南, 教授, 硕士, 主要从事分析仪器智能仿真与信息处理方向的研究;

刘素花 (1980—), 女, 硕士, 研究方向网络虚拟仪器及色谱系列虚拟实验室的研究。

$$y = \frac{c_{\text{para}}}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t - t_R)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1)$$

影响色谱峰形的参数如标准偏差 σ 和组分含量 c_{para} 修正的峰高值。实验表明,在相同操作条件下,色谱流出峰的半峰宽($Y_{1/2}$)与色谱保留值(t_R)几乎成线性关系:

$$Y_{1/2} = 2.354\sigma = m + n \times t_R \quad (2)$$

式中的 m, n 为常数,可通过由实际实验中测定的相应数据代入式(2)中求得。

由以上数学关系式可见,只要获得各组分的保留时间,即可得到峰形参数,并绘出色谱流出曲线,因此如何预测保留时间成为进行虚拟实验的关键。当色谱柱和淋洗液组成一定,组分保留时间受淋洗液浓度和流速 u 控制,可以导出保留时间 t_R 和死时间 t_m 与分配比 k 之间的数学关系:

$$t_R = t_m(1 + k) = \frac{\text{空柱管体积} + \text{柱总空隙度}(\varepsilon_T)}{\text{流动相体积流量}(F_c)}(1 + k) \quad (3)$$

分配比 k 是色谱分析中最普遍使用的参数,常作为溶质保留

值大小的量度。 k 与淋洗液的组成和浓度关系直接。根据不同淋洗液, k 有不同计算模型。本文以 KOH 淋洗液为参考对象,在比较了多种预测模型之后,采用式(4)计算模型^[8]:

$$\lg k = A + B \lg[\text{OH}^-] + C(\lg[\text{OH}^-])^2 \quad (4)$$

式中 A, B, C 通过实验数据计算而得到。

推导出以上关系式之后,在虚拟实验中,改变淋洗液的浓度和调节流速,即可由构建的离子色谱数学模型实时计算,并动态绘制色谱流出曲线。在动态绘制色谱流出曲线的基础上,利用 Flash 中 Array 类的访问和处理索引数组的功能,由构建的虚拟工作站实时处理数据,达到模拟好离子色谱定性及定量实验的目的。

为了提高虚拟实验室中色谱保留预测的准确度,考查淋洗液浓度对保留时间的影响及其它因素的影响,本文选定一组文献实验数据(见表1)作为计算和对比的依据。

表1 用于建立保留模型的实验数据(文献数据)^[7]

Table 1 Experimental data set used for retention modeling procedure.

[OH ⁻] mmol · L ⁻¹	F ⁻ min	Cl ⁻ min	NO ₂ ⁻ min	Br ⁻ min	NO ₃ ⁻ min	SO ₄ ²⁻ min	PO ₄ ³⁻ min
5.58	1.60	2.41	2.74	4.24	4.47	12.48	66.72
12.20	1.50	1.87	2.03	2.74	2.84	3.62	11.42
25.67	1.45	1.63	1.71	2.06	2.11	1.88	2.83

3 虚拟仪器及虚拟实验室的设计模式

3.1 开放式程序设计实现方法

开发开放式软件涉及程序内、外的数据读取及传输问题,本软件采用 ActionScript 2.0 中 LoadVars 类调用外部 txt 文件。txt 文件存储了色谱保留值及色谱峰形的相关参数,使用者可按照一定顺序,增加或替换 txt 文件中的内容,扩充或改变虚拟实验的内容。这种开发模式(见图1),有利于程序的二次开发及扩展应用空间。

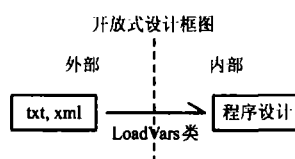


Fig. 1 Model of open programmer design.

图1 开放式程序设计模式

3.2 虚拟仪器和虚拟样品设计

虚拟仪器和虚拟样品是虚拟实验室的重要组成部分,也是虚拟实验的保证,下面讨论构建立体化虚拟仪器和多参数的虚拟样品。

虚拟离子色谱仪是按照实际仪器结构设计,可按实际步骤操作,使用者操作虚拟仪器可获得与实际实验相近的结果,同时还可点击打开虚拟仪器,查看其内部结构,有助于使用者理解色谱理论和掌握仪器的结构原理。图2为本文构

建的 ICS-90 离子色谱虚拟仪器和虚拟实验室。

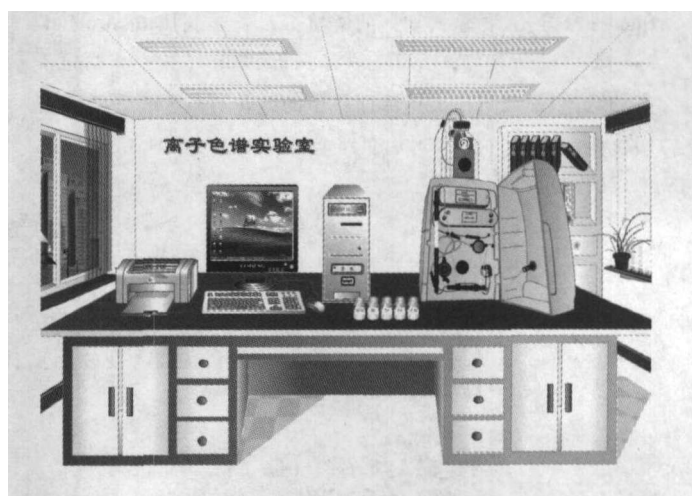


Fig. 2 ICS-90 virtual apparatus and lab.

图2 ICS-90 离子色谱虚拟仪器和虚拟实验室

虚拟样品的设置如同实际实验一样。在虚拟实验中,点击盛有标准样品的试剂瓶,在弹出的对话框中输入或选择标准样品的组成和含量。若选择单一组分,可利用保留值定性。若有几组组分含量不同的标准样品,则可以绘制标准曲线,利用外标法做定量分析。在虚拟实验中,未知样品中各组分的含量存储在外部 txt 文件中,由管理者设定,可利用模拟结果与设定值比较,考查操作者对虚拟实验掌握的情况。样品的参数化设置,不仅丰富了虚拟实验的内容,更体现了软件的智能化设计。

3.3 离子色谱虚拟工作站设计

目前新型的色谱仪器多数配有专用的处理数据的色谱工作站软件,但这种软件不适合虚拟仪器。因此,本文构建与离子色谱虚拟仪器配套的,适合在离子色谱虚拟实验室中使用的虚拟工作站软件,称为离子色谱虚拟工作站。

3.3.1 离子色谱虚拟工作站的总体设计

表2 虚拟工作站的总体设计框图

Table 2 The framework of virtual workstation.

离子色谱虚拟工作站 virtual workstation of ion chromatograph				
功能模块 function module	设定运行程序 program setup 编辑程序、方法、批次文件 edit program\method\ sequence file	数据采集 data collection 动态绘制色谱曲线 dynamic draw chromatograph	谱图处理 graph disposal 计算参数、绘制标准曲线 calculate parameter\ draw standard curve	结果报告 report 计算含量打印报告 calculate content\report
主要组件 component	Alert\comboBox\ Window\TextInput 组件	TextInput\ScrollPane 组件	DataGrid\comboBox 组件	Label\Button 组件
编程实现 program	PopUpManager 类	setInterval\ movieClip 类	array\cellEdit\ cellPress	array 类

3.3.2 离子色谱虚拟工作站的实现技术

(1) 弹出窗口的创建与删除

在编辑运行程序过程中,常需动态出现弹出窗口,而在 Flash 中,要实现弹出窗口,用到了 Window 组件和 PopUpManager 类。首先将一个 Window 组件从“组件”面板中拖到当前文档的库中。然后建立一个新的影片剪辑 mc,在 mc 中设计弹出窗口的内容,将其在库中的链接属性设定为 ActionScript 导出,并输入唯一的链接标示符。利用 PopUpManager 类中的方法 PopUpManager.createPopUp() 创建 window 类的对象,加载当前文档库面板中的影片剪辑 mc,创建弹出的窗口。最后,利用 PopUpManager.deletePopUp(),删除已创建的窗口。

(2) 动态数据采集

实际工作站中,色谱流出曲线是动态采集的,因此虚拟工作站的色谱流出曲线也采用动态方法绘制。本文利用 setInterval 函数每隔一定时间就调用函数的方法,来实现动态绘制色谱流出曲线。表3为动态数据采集程序的部分代码,先利用 createEmptyMovieClip() 法创建绘制曲线的影片剪辑 mc,再由自定义函数 funcjs() 计算保留时间和峰高等参数,即确定了色谱流出曲线的横坐标和纵坐标,最后编辑包含 lineTo 方法函数 lt,设定间隔调用 intervalID,由 setInterval 函数每隔一定的时间调用函数 lt,动态色谱流出曲线就这样绘制出来了。停止数据采集时,再利用 clearInterval 函数清除该间隔 intervalID。

表3 动态数据采集程序的部分代码

Table 3 Parts of the code in collection of dynamic data.

<pre>//定义函数; _global lined = function() { //定义用来记录不同峰的数值,以用来比较大小,计算 最大值,即峰高; m_array1 = new Array(); m_arrayN = new Array(); //创建一个空的影片剪辑来绘制曲线; _root. pic1.createEmptyMovieClip("line2", 47); //设定曲线的属性 with (_root. pic1.line2) { lineStyle(1, 0xFF); moveTo(real_pixell(0, 0)[0], real_pixell(0, 0)[1]); } //调用计算保留时间和半峰宽的函数 funcjs(); n = 200;</pre>	<pre>i = 0; kc = (xn2-x11)/n; //设定 setInterval 函数,调用了 lt 函数 intervalID = setInterval(lt, 100); arr_intervalid.push(intervalID); //设定 lt 也就是 setInterval 要调用的函数 lt = function (m:Object) { line2.lineTo(...) //绘制方法较为复杂,此处省略; //停止绘制曲线,调用 clearInterval 函数; for (j in arr_intervalid) { clearInterval(arr_intervalid[j]); arr_intervalid.pop(); } clearInterval(intervalID); };</pre>
--	--

(3) 标准曲线的绘制技术

用外标法测定未知样品中各离子含量时,需要在表格中输入标准样品的含量,同时生成标准曲线。本文选用 Data-

Grid 组件作为显示和输入数据的表格,为 DataGrid 组件添加 cellEdit 侦听;当在 DataGrid 组件中输入或改变标准样品的含量,同时存入数组中,并调用计算相关系数 r 和包含 lineTo

方法的自定义函数来绘制标准曲线。

4 模拟结果与讨论

4.1 离子色谱虚拟工作站测试

离子色谱虚拟工作站用组件构建,界面设计简明美观,实用性强,能满足实验教学的各项要求。通过离子色谱虚拟实验室测试虚拟工作站软件功能,以水中常见阴离子分析实验为例。实验目的是掌握离子色谱法分析自来水中的7种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})的实验操作过程,并利用外标法测定自来水中各阴离子的含量。图3是基于Flash技术构建的离子色谱Chromleon虚拟工作站与实际联机工作站的窗口界面对比图。

4.2 不同分离条件下的保留预测结果

离子色谱中,淋洗液的浓度改变可以影响离子交换平衡和离子的保留,达到改善分离、调节出峰时间的目的。表4列出了不同浓度的KOH淋洗液下组分的保留时间 t_R 实验值与模拟值的比较。

表4 不同浓度的KOH淋洗液下组分的保留时间 t_R 实验值与模拟值的比较(流速为 $1.00\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Table 4 The comparison between simulation value and experimental value in various concentration of the potassium hydroxide eluent.

$[OH^-]/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$		F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
4.34	$t_{R,e}/\text{min}$	1.65	2.68	3.09	4.96	5.25	19.54	110.2
	$t_{R,s}/\text{min}$	1.64	2.69	3.11	5.02	5.32	19.88	116.07
	relative error/%	0.61	0.37	0.65	1.21	1.33	1.74	5.33
8.44	$t_{R,e}/\text{min}$	1.55	2.09	2.31	3.34	3.49	6.32	26.81
	$t_{R,s}/\text{min}$	1.54	2.07	2.30	3.31	3.45	6.15	26.20
	relative error/%	0.65	0.96	0.43	0.90	1.15	2.69	2.28
23.37	$t_{R,e}/\text{min}$	1.45	1.67	1.76	2.13	2.20	2.01	3.33
	$t_{R,s}/\text{min}$	1.45	1.65	1.74	2.12	2.18	1.98	3.24
	relative error/%	0.27	1.20	1.14	0.47	0.91	1.49	2.70

$t_{R,e}$ —experimental t_R value; $t_{R,s}$ —simulation t_R value.

表中数据表示两者之间有一定偏差,且偏差随组分保留

时间增加而增大,可能与采用保留预测模型有一定关系,另外可能与参数计算时有效数字的取舍有关。

离子色谱中,流速是一个调整分离度和出峰时间的重要参数。为了考查改变流速对保留预测的影响,并依据速率理论确定最佳流速,优化分析条件,测定几组不同流速的模拟数据(表5)。

表5 虚拟实验室中不同流速下得到的模拟数据表($12.20\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 5 Comparison between simulation value and experimental value in various flow rate of carrier liquid.

$u/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$		t_R/min	h/s	$A/\mu\text{s} \cdot \text{min}$	$Y_{1/2}/\text{min}$	$n/N/m$
0.5	F^-	3.00	442	31.8	0.0721	9591
	Cl^-	3.74	373	31.9	0.0854	10611
	NO_2^-	4.06	360	31.9	0.0885	11668
	Br^-	5.48	263	29.8	0.1129	13041
	NO_3^-	5.68	276	30.8	0.1113	14431
	SO_4^{2-}	7.24	238	31.9	0.1338	16210
	PO_4^{3-}	22.84	81	31.9	0.3933	18677
1.0	F^-	1.50	841	31.4	0.0374	8887
	Cl^-	1.87	720	31.8	0.0441	9949
	NO_2^-	2.03	695	31.7	0.0456	10963
	Br^-	2.74	505	29.3	0.0578	12417
	NO_3^-	2.84	533	30.4	0.0570	13731
	SO_4^{2-}	3.62	467	31.9	0.0683	15552
	PO_4^{3-}	11.42	160	31.8	0.1980	18414
1.5	F^-	1.00	1190	30.8	0.0259	8258
	Cl^-	1.25	1035	31.4	0.0303	9346
	NO_2^-	1.35	1001	31.4	0.0313	10320
	Br^-	1.83	733	29.0	0.0395	11838
	NO_3^-	1.89	768	29.9	0.0389	13081
	SO_4^{2-}	2.41	685	31.9	0.0464	14934
	PO_4^{3-}	7.61	239	31.4	0.1330	18156

如表中数据所示,流速增大,组分保留时间减小,峰宽变窄,峰高增加,而理论塔板数减小。原因是流速增大,传质阻力项成为影响保留的主要因素,使柱效下降。总之,本文所建立的数学模型能反映好实验过程,基本满足实验教学的要求。

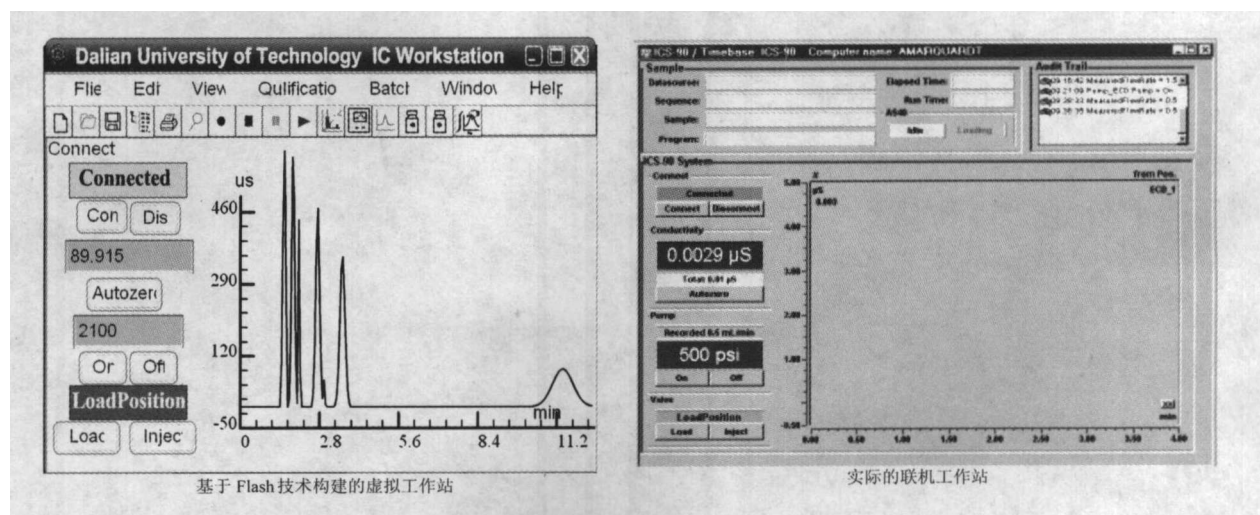


Fig. 3 Contrast of the workstation.

图3 工作站对比图

5 结论与展望

本文利用 Flash 图形图像技术及 ActionScript 2.0 编程技术,在研究离子色谱理论的基础上,构建了开放式网络离子色谱虚拟仪器及虚拟实验室,以及与之配套的离子色谱虚拟工作站。所开发的虚拟实验室,仿真度高,参数可调,操作简便,适合在网络上运行,优化建立的水中常见阴离子保留值,预测模型简练实用,与实验值的吻合程度高,可动态实时模拟各种实验结果,在仪器操作培训、色谱实验的网络学习等方面,具有较大的应用价值。

References

- 1 Reijenga JC. Training software for high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2000, 903:41-48.
- 2 Cordelia Zimmererl, Steffen Thielel and Reiner Salzerl. Internet teaching: laboratory course in analytical chemistry. *Microchim Acta*, 2003, 142:153-159.
- 3 Liu ZG, Wang YB and Zhang YC. Building of the liquid chromatography web virtual apparatus and virtual Lab. *Research and Exploration in Laboratory*, 2006, 25(6):617-620.
- 4 Liu ZG, Hu ZQ and Zhang YC, et al. The research and construction of emulational virtual chemistry lab (E-VCL) for the electric potential analysis based on Flash. *Computers and Applied Chemistry*, 2006, 23(10):1026-1030.
- 5 Madden JE and Haddad PR. *J Chromatogr A*, 1998, 829:65.
- 6 Fu Houtu. Improvement of prediction model of retention values of anions with sodium carbonate-sodium bicarbonate as eluent. *Chinese Journal of Chromatography*, 2002, 20(5):423-426.
- 7 Madden JE and Haddad PR. *J Chromatogr A*, 1999, 850:29.
- 8 Madden JE. Nebojsa avdalovic. *Journal of Chromatography A*, 1999, 837:65-74.

中文参考文献

- 3 刘志广, 王雅彬, 张永策. 液相色谱网络虚拟仪器与虚拟实验室的构建. *实验室研究与探索*, 2006, 25(6):617-620.
- 4 刘志广, 胡照琴, 张永策, 等. 基于 Flash 技术的电位分析仿真虚拟实验室的构建方法研究. *计算机与应用化学*, 2006, 23(10):1026.
- 6 傅厚墩. 使用碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液体系时阴离子保留值预测模型的改进. *色谱*, 2002, 20(5):423-426.