

# Simulation einer Multikapillarsäule

## Abschlussvortrag Diplomarbeit

Elisabeth Böhmer

Technische Universität Dortmund  
Fakultät für Informatik  
Lehrstuhl 11

1. Oktober 2015

Betreuer:

Prof. Dr. Sven Rahmann

Prof. Dr. Jörg Rahnenführer

# Gliederung

- 1 Grundlagen
- 2 2-Zustände Modell
- 3 3-Zustände Modell
- 4 Zusammenfassung und Ausblick

# Allgemeines zur Chromatographie

- Multikapillarsäule: Trennsäule in der Gaschromatographie

# Allgemeines zur Chromatographie

- Multikapillarsäule: Trennsäule in der Gaschromatographie
- Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen

# Allgemeines zur Chromatographie

- Multikapillarsäule: Trennsäule in der Gaschromatographie
- Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen
- Verteilung der Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase

# Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase    ● Analyt



stationäre Phase

# Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase    ● Analyt



stationäre Phase

# Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase    ● Analyt





# Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase    ● Analyt

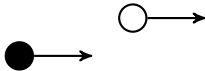


stationäre Phase

Lösung

# Prinzip der Gaschromatographie

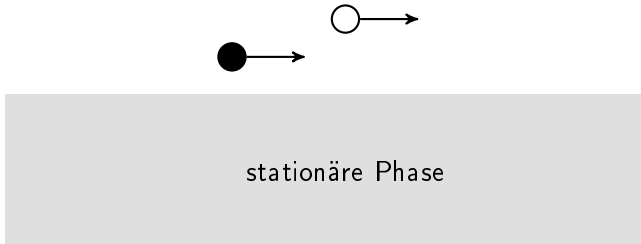
○ mobile Phase    ● Analyt



stationäre Phase

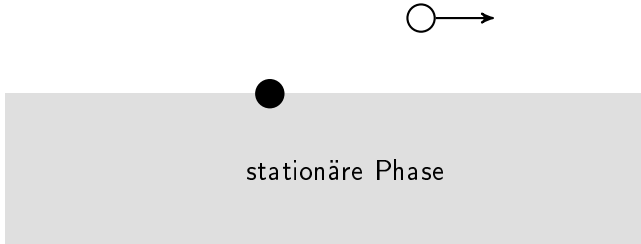
# Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase    ● Analyt



# Prinzip der Gaschromatographie

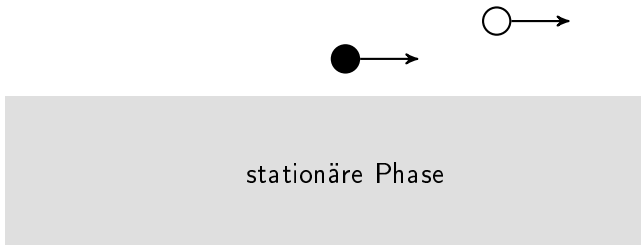
○ mobile Phase    ● Analyt



Adsorption

# Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase    ● Analyt

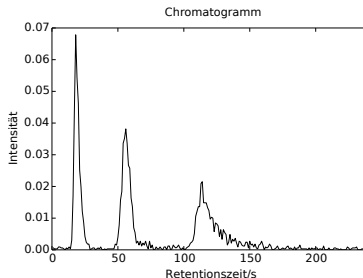


## Nach Durchlaufen der Säule

- Detektion der austretenden Substanzen
- Detektion der Menge, keine Unterscheidung der Substanzen

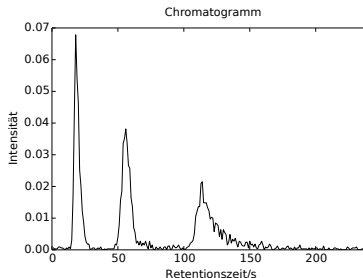
## Nach Durchlaufen der Säule

- Detektion der austretenden Substanzen
- Detektion der Menge, keine Unterscheidung der Substanzen
- Chromatogramm aus mehreren Peaks



## Nach Durchlaufen der Säule

- Detektion der austretenden Substanzen
- Detektion der Menge, keine Unterscheidung der Substanzen
- Chromatogramm aus mehreren Peaks



- Alternativ: Weitere Analyse durch zum Beispiel
  - ▶ Massenspektrometrie (MS)
  - ▶ Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS)



# Charakteristika der Peaks

Peak charakterisiert durch:

- Lage des Maximums

# Charakteristika der Peaks

Peak charakterisiert durch:

- Lage des Maximums
- Breite
  - ▶ Interquartilskoeffizient
  - ▶  $IQR = Q_{75} - Q_{25}$

# Charakteristika der Peaks

Peak charakterisiert durch:

- Lage des Maximums
- Breite
  - ▶ Interquartilskoeffizient
  - ▶  $IQR = Q_{75} - Q_{25}$
- Form
  - ▶ Idealfall: Gaußkurve
  - ▶ Abweichung: Fronting, Tailing
  - ▶ Quartilskoeffizient

$$\frac{(Q_{75} - Q_{50}) - (Q_{50} - Q_{25})}{Q_{75} - Q_{25}}$$

> 0 : rechtsschief

< 0 : linksschief

# Simulationseckdaten

	MCC	Simulation
Länge der Säule	20 cm	1000 Raumschritte
	1 Raumschritt $\equiv$ 0,2 mm	
Durchlaufzeit Trägergas	0,1 s	1000 Zeitschritte
	1 Zeitschritt $\equiv$ 0,1 ms	
Geschwindigkeit Trägergas	2 m/s	1 Raumschritt / Zeitschritt
Dauer des Experiments	240 s	2 400 000 Zeitschritte

# Ziel

Gesucht:

- Entsprechung von Peakcharakteristika zu Simulationsparametern

# Ziel

Gesucht:

- Entsprechung von Peakcharakteristika zu Simulationsparametern
- Unbekannte Funktion  $F : [0,1]^x \rightarrow \mathbb{R}^y$  mit  $y = 3$  und  $x$  je nach Modell

# Modell für die Chromatographie

Prinzip:

Modell:

# Modell für die Chromatographie

Prinzip:

- 2 Phasen: stationär und mobil

Modell:

- 2 Zustände: s und m



# Modell für die Chromatographie

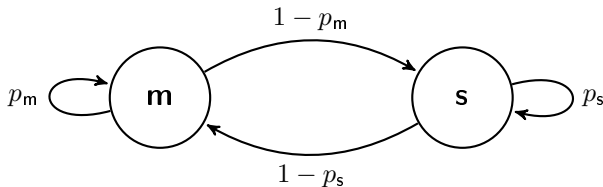
## Prinzip:

- 2 Phasen: stationär und mobil
- Wechsel dazwischen, bzw. Verweilen in der Phase

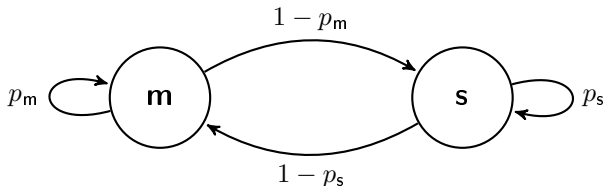
## Modell:

- 2 Zustände: s und m
- Wechselwahrscheinlichkeiten
  - ▶  $s \rightarrow s: p_s$
  - ▶  $s \rightarrow m: 1 - p_s$
  - ▶  $m \rightarrow m: p_m$
  - ▶  $m \rightarrow s: 1 - p_m$

# Graphische Darstellung des Modells



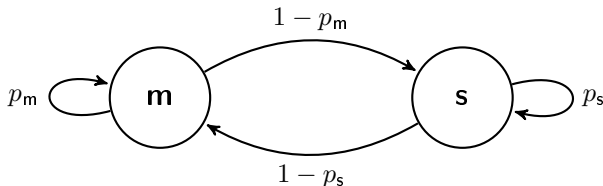
# Graphische Darstellung des Modells



- Teilchensimulation:

- ▶ Simuliere  $n$  Teilchen,
- ▶ für Säule der Länge  $\ell$
- ▶ für maximal  $t_{\max}$  Schritte
- ▶ verwalte Orte und Zustände der Teilchen

# Graphische Darstellung des Modells



- Teilchensimulation:
  - ▶ Simuliere  $n$  Teilchen,
  - ▶ für Säule der Länge  $\ell$
  - ▶ für maximal  $t_{\max}$  Schritte
  - ▶ verwalte Orte und Zustände der Teilchen
- Simulationsarten:
  - ▶ Step-by-Step
  - ▶ By-Event

# Probabilistischer Arithmetischer Automat

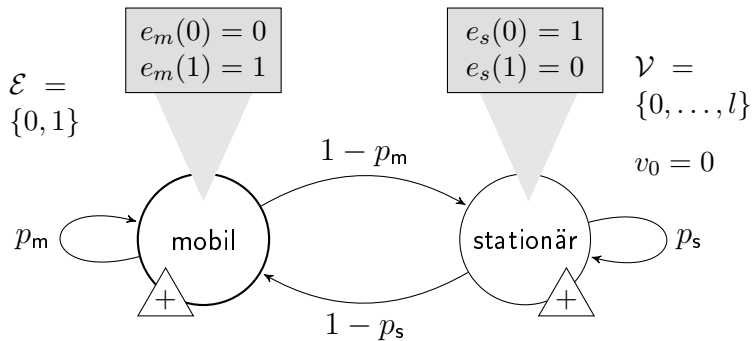
- Modell zur Beschreibung einer Folge zufälliger Operationen
  - ▶ Zustände und Übergänge
  - ▶ Emissionen
  - ▶ Werte

# Probabilistischer Arithmetischer Automat

- Modell zur Beschreibung einer Folge zufälliger Operationen
  - ▶ Zustände und Übergänge
  - ▶ Emissionen
  - ▶ Werte
- Automat ist zu jedem Zeitpunkt mit bestimmter Wahrscheinlichkeit in jedem Zustand

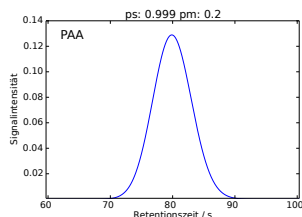
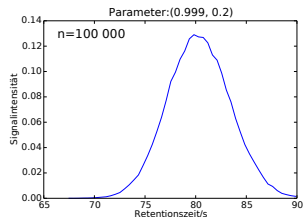
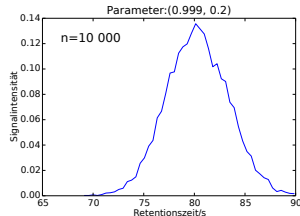
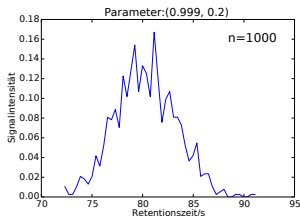


# PAA für das 2-Zustände Modell





# Teilchensimulation vs. PAA



# Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

$p_m$	$p_s$		Lage	Breite	Schiefe
0,2	0,999		79,9	4,18	0,01

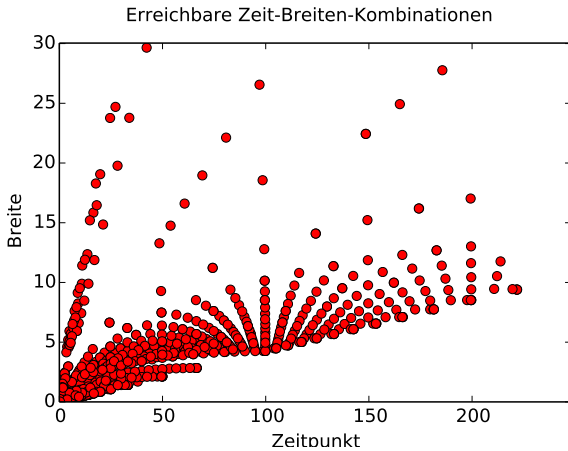
# Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

$p_m$	$p_s$	Lage	Breite	Schiefe
0,2	0,999	79,9	4,18	0,01
0,1	0,999	89,9	4,24	0,01
0,3	0,999	69,9	4,06	0,01

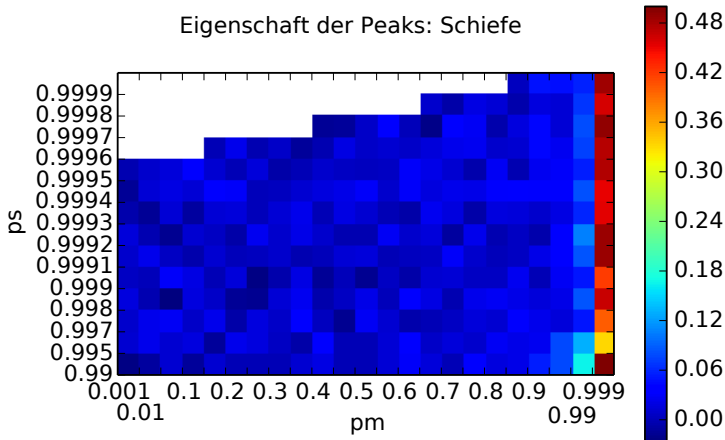
# Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

$p_m$	$p_s$	Lage	Breite	Schiefe
0,2	0,999	79,9	4,18	0,01
0,1	0,999	89,9	4,24	0,01
0,3	0,999	69,9	4,06	0,01
0,2	0,9985	53,3	2,78	0,01
0,2	0,9995	159,7	8,35	0,01

# Erreichbare Peakbreiten



# Schiefte



# Grenzen des 2-Parameter Modells

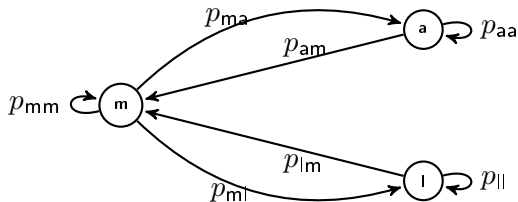
- Zu späten Zeitpunkten wird Minimalbreite nicht unterschritten

# Grenzen des 2-Parameter Modells

- Zu späten Zeitpunkten wird Minimalbreite nicht unterschritten
- Peaks nur als Gaußkurven, kein Tailing

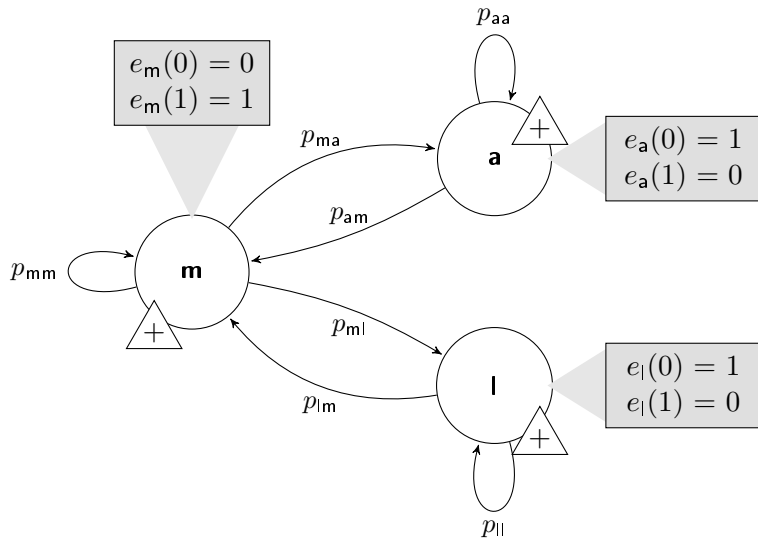


# Zustandekommen von Tailing



- Bisher keine Unterscheidung zwischen Adsorption und Lösung
- “2-Komponenten Modell”:
  - 1 Symmetrischer Peak durch 2 Phasen, mobil und adsorbiert
  - 2 Tail durch selten erreichten, lange währenden Zustand

# PAA für das 3-Zustände Modell



# Simulationsarten

- Step-by-Step
  - ▶ Schneller im 2-Zustände Modell

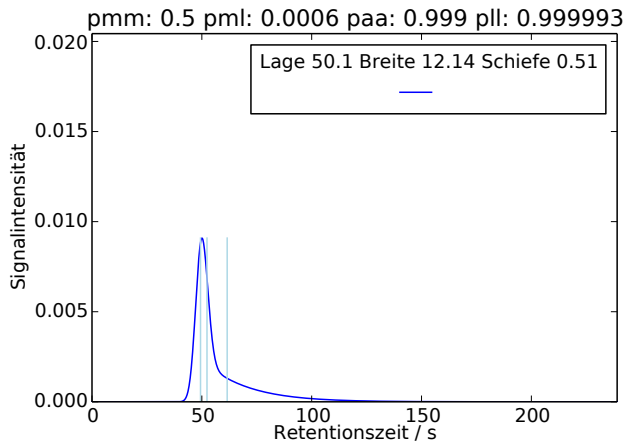
# Simulationsarten

- Step-by-Step
  - ▶ Schneller im 2-Zustände Modell
- By-Event
  - ▶ Schneller im 3-Zustände Modell

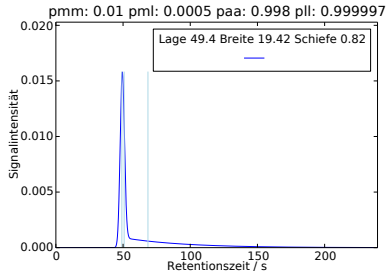
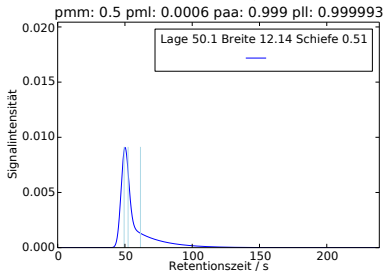
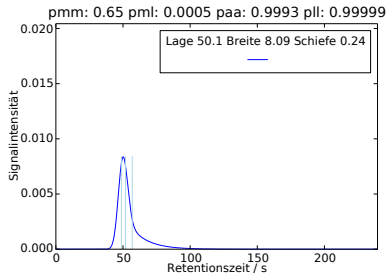
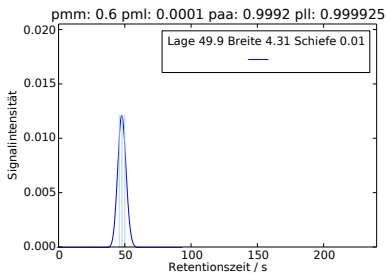
# Simulationsarten

- Step-by-Step
  - ▶ Schneller im 2-Zustände Modell
- By-Event
  - ▶ Schneller im 3-Zustände Modell
- PAA
  - ▶ in beiden Modellen genauer

# Tailing



# Schiefe



# Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

$p_{mm}$	$p_{m }$	$p_{aa}$	$p_{  }$	Lage	Breite	Schiefe
0,1	0,0005	0,9991	0,99999	100,22	8,1	0,23



# Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

$p_{mm}$	$p_{m }$	$p_{aa}$	$p_{  }$	Lage	Breite	Schiefe
0,1	0,0005	0,9991	0,99999	100,22	8,1	0,23
0,05	0,0005	0,9991	0,99999	105,76	8,11	0,229
0,2	0,0005	0,9991	0,99999	89,1	8,05	0,235

## Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

$p_{mm}$	$p_{m }$	$p_{aa}$	$p_{ll}$	Lage	Breite	Schiefe
0,1	0,0005	0,9991	0,99999	100,22	8,1	0,23
0,05	0,0005	0,9991	0,99999	105,76	8,11	0,229
0,2	0,0005	0,9991	0,99999	89,1	8,05	0,235
0,1	0,0003	0,9991	0,99999	100,04	6,22	0,12
0,1	0,0007	0,9991	0,99999	100,4	10,89	0,34

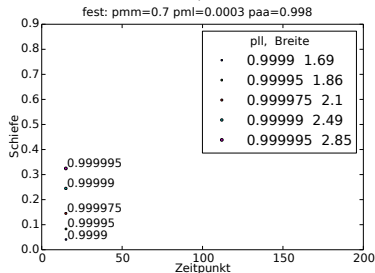
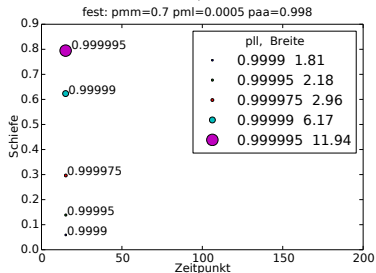
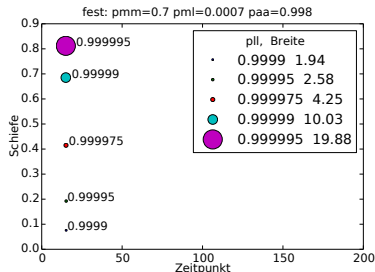
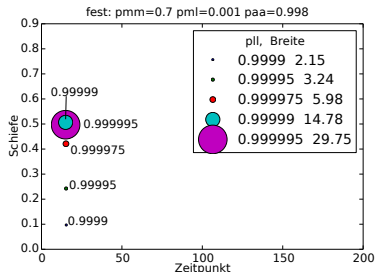
## Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

$p_{mm}$	$p_{m }$	$p_{aa}$	$p_{ll}$	Lage	Breite	Schiefe
0,1	0,0005	0,9991	0,99999	100,22	8,1	0,23
0,05	0,0005	0,9991	0,99999	105,76	8,11	0,229
0,2	0,0005	0,9991	0,99999	89,1	8,05	0,235
0,1	0,0003	0,9991	0,99999	100,04	6,22	0,12
0,1	0,0007	0,9991	0,99999	100,4	10,89	0,34
0,1	0,0005	0,999	0,99999	90,17	7,68	0,26
0,1	0,0005	0,9992	0,99999	112,77	8,64	0,2

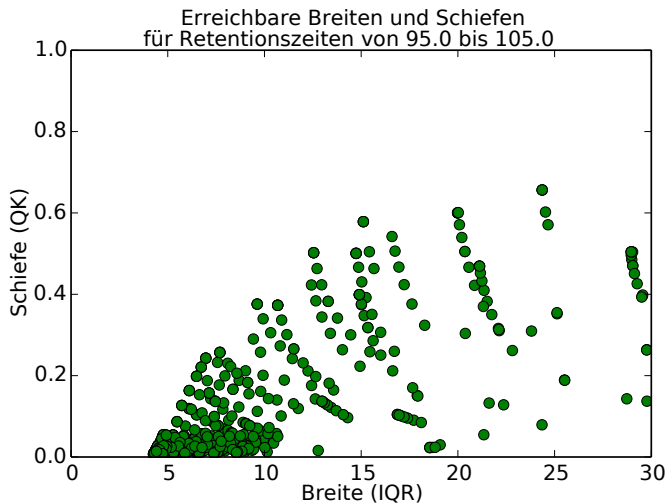
## Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

$p_{mm}$	$p_{ml}$	$p_{aa}$	$p_{ll}$	Lage	Breite	Schiefe
0,1	0,0005	0,9991	0,99999	100,22	8,1	0,23
0,05	0,0005	0,9991	0,99999	105,76	8,11	0,229
0,2	0,0005	0,9991	0,99999	89,1	8,05	0,235
0,1	0,0003	0,9991	0,99999	100,04	6,22	0,12
0,1	0,0007	0,9991	0,99999	100,4	10,89	0,34
0,1	0,0005	0,999	0,99999	90,17	7,68	0,26
0,1	0,0005	0,9992	0,99999	112,77	8,64	0,2
0,1	0,0005	0,9991	0,999975	100,41	5,91	0,08
0,1	0,0005	0,9991	0,999993	100,12	9,93	0,34

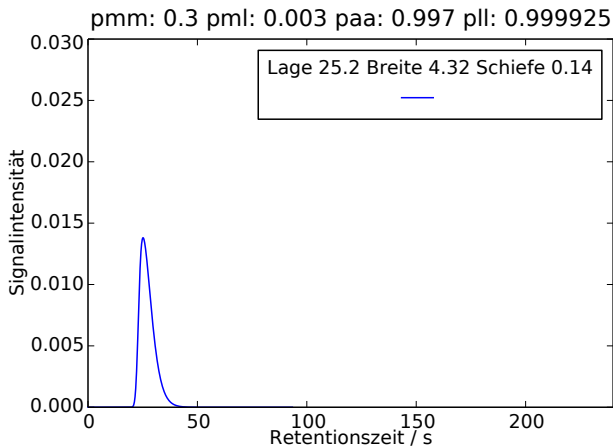
# Influss: pll abhängig von pml



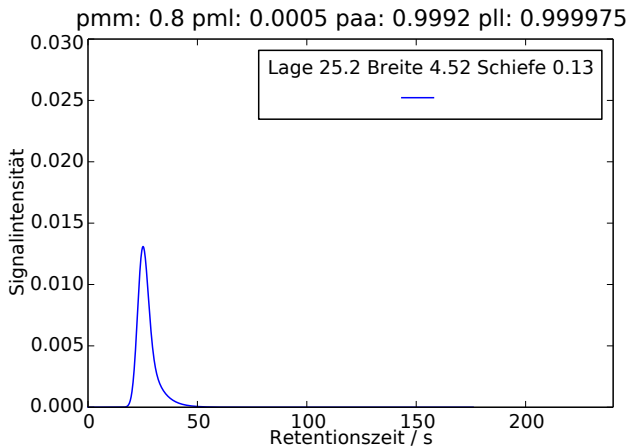
# Erreichbare Breiten und Schiefen für Zeitpunkt 100



# Mehrere Parameterkombinationen für einen Peak [1]



# Mehrere Parameterkombinationen für einen Peak [2]





# Zusammenfassung

- Modelle mit 2 oder 3 Zuständen

# Zusammenfassung

- Modelle mit 2 oder 3 Zuständen
- Modellierung als PAA

# Zusammenfassung

- Modelle mit 2 oder 3 Zuständen
- Modellierung als PAA
- Simulationsarten

# Zusammenfassung

- Modelle mit 2 oder 3 Zuständen
- Modellierung als PAA
- Simulationsarten
- Funktion  $F : [0,1]^x \rightarrow \mathbb{R}^y$  für  $y = 3$  und  $x = 4$  im 3-Zustände Modell



# Ausblick

- Andere Maße, insbesondere für Schiefe und Breite

# Ausblick

- Andere Maße, insbesondere für Schiefe und Breite
- Peaks als Funktionen

# Ausblick

- Andere Maße, insbesondere für Schiefe und Breite
- Peaks als Funktionen
- Verifikation des Modells in größerem Rahmen



# Ausblick

- Andere Maße, insbesondere für Schiefe und Breite
- Peaks als Funktionen
- Verifikation des Modells in größerem Rahmen
- Weitere Modelle falls erforderlich

# Ausblick

- Andere Maße, insbesondere für Schiefe und Breite
- Peaks als Funktionen
- Verifikation des Modells in größerem Rahmen
- Weitere Modelle falls erforderlich
- Formel für Entsprechung