

Simulation einer Multikapillarsäule

Abschlussvortrag Diplomarbeit

Elisabeth Böhmer

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Informatik
Lehrstuhl 11

2. 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

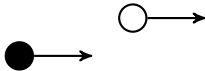


stationäre Phase

Lösung

Prinzip der Gaschromatographie

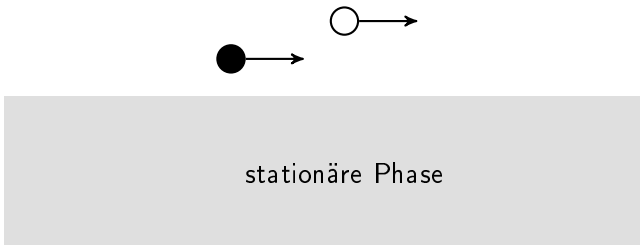
○ mobile Phase ● Analyt



stationäre Phase

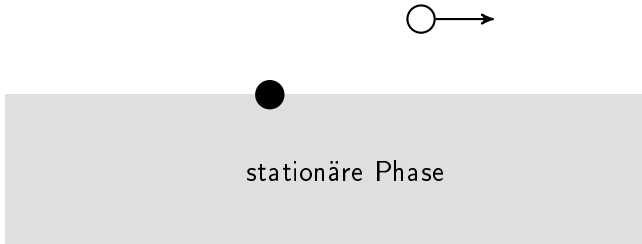
Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase ● Analyt



Prinzip der Gaschromatographie

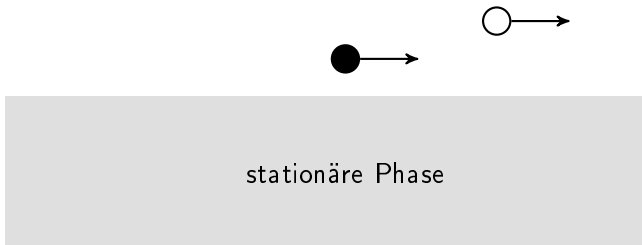
○ mobile Phase ● Analyt



Adsorption

Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase ● Analyt

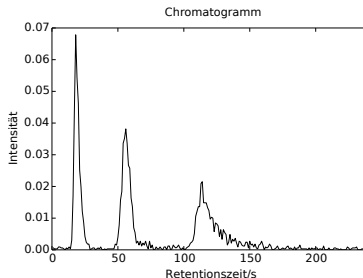


Nach Durchlaufen der Säule

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

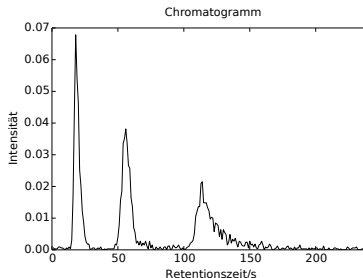
Nach Durchlaufen der Säule

- 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
 - ▶ Interquartilsabstand
 - ▶ $IQR = Q_{75} - Q_{25}$

Charakteristika der Peaks

Peak charakterisiert durch:

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

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

> 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 Peakcharakteristika → Simulationsparametern

Ziel

Gesucht:

- Entsprechung Peakcharakteristika \rightarrow Simulationsparametern
- Unbekannte Funktion $F : [0,1]^n \rightarrow \mathbb{R}^m$ mit $m = 3$ und n 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

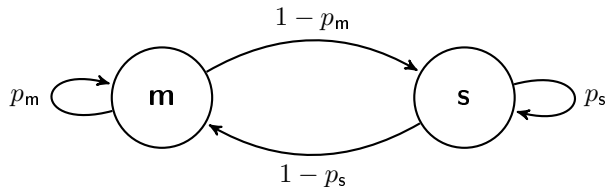
Prinzip:

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

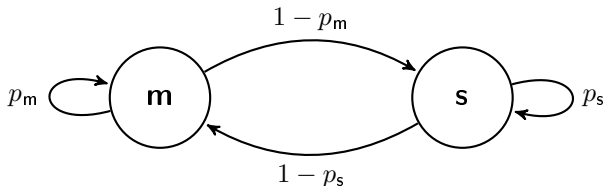
Modell:

- 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



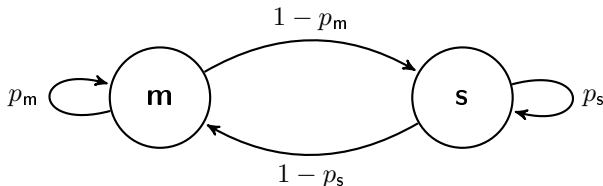
Graphische Darstellung des Modells



- Teilchensimulation:

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

Graphische Darstellung des Modells



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

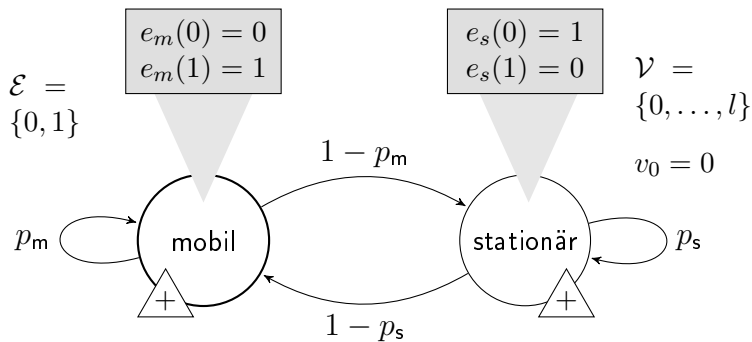
Probabilistischer Arithmetischer Automat

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

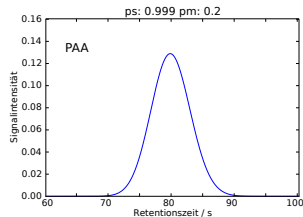
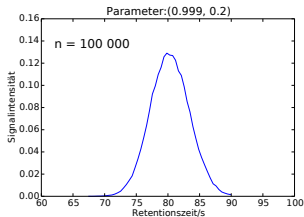
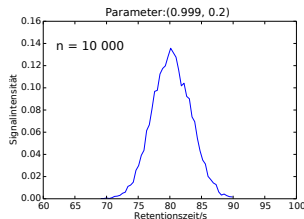
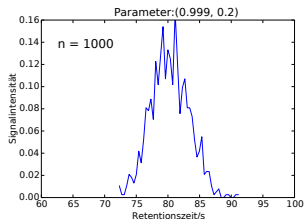
Probabilistischer Arithmetischer Automat

- 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

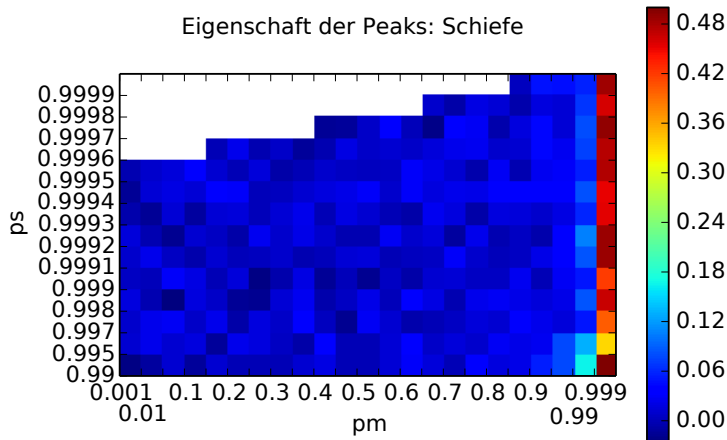
Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

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

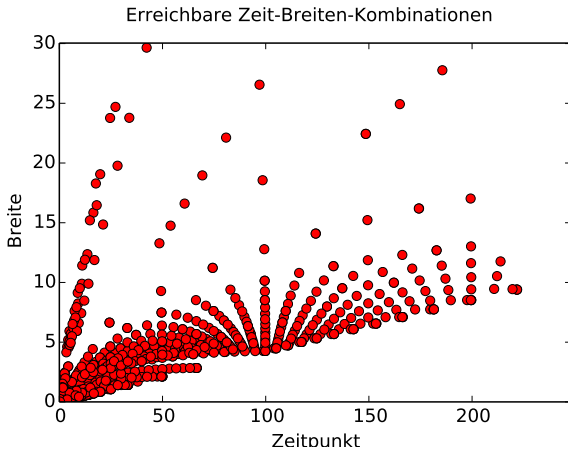
Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

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

Schiefe



Erreichbare Peakbreiten



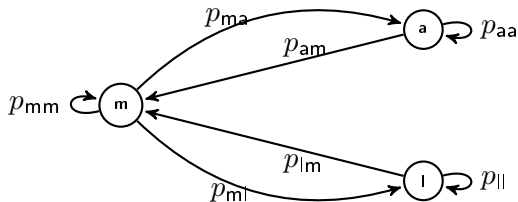
Grenzen des 2-Parameter Modells

- Zu späten Zeitpunkten wird Minimalbreite nicht unterschritten

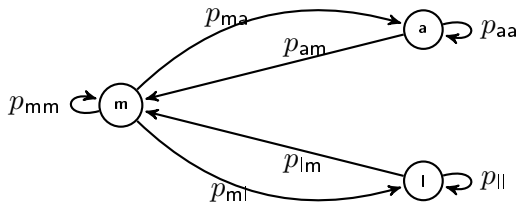
Grenzen des 2-Parameter Modells

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

Zustandekommen von Tailing

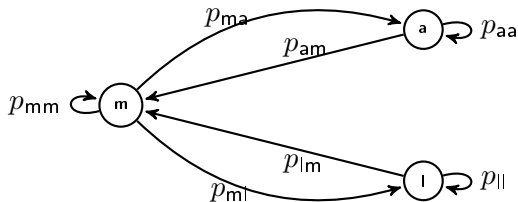


Zustandekommen von Tailing



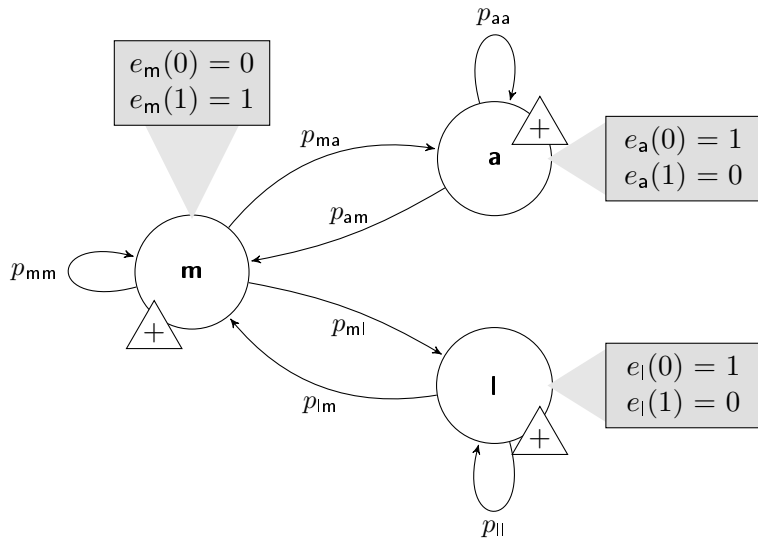
- Bisher keine Unterscheidung zwischen Adsorption und Lösung

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

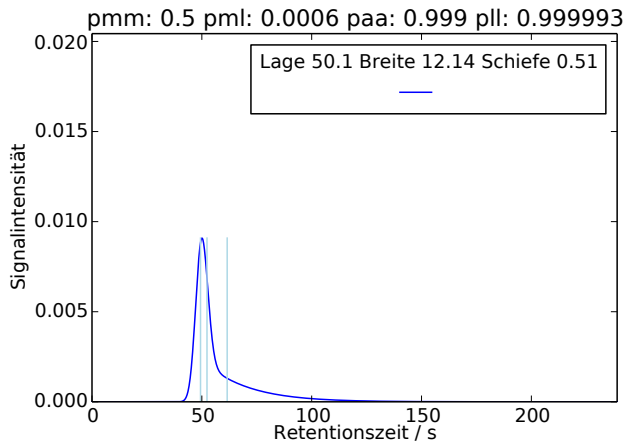
Simulationsarten

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

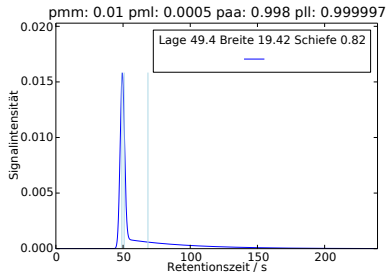
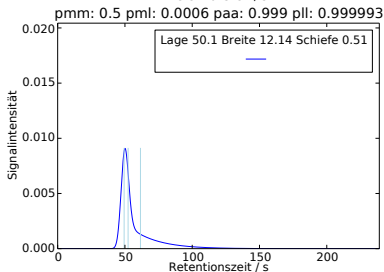
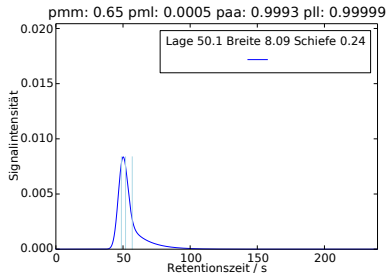
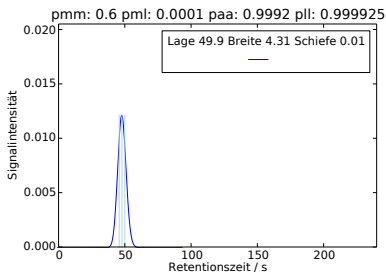
Simulationsarten

- 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}	$p_{ }$	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

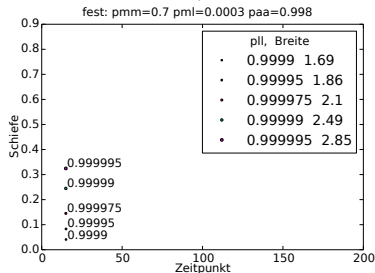
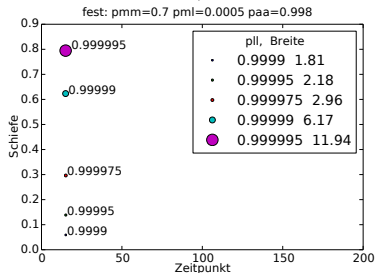
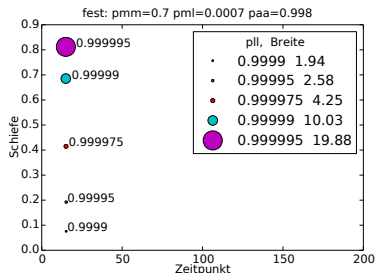
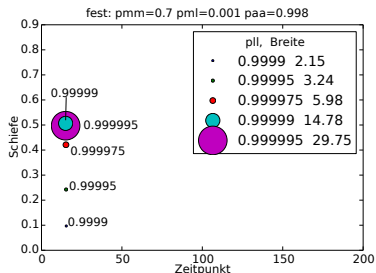
Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

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

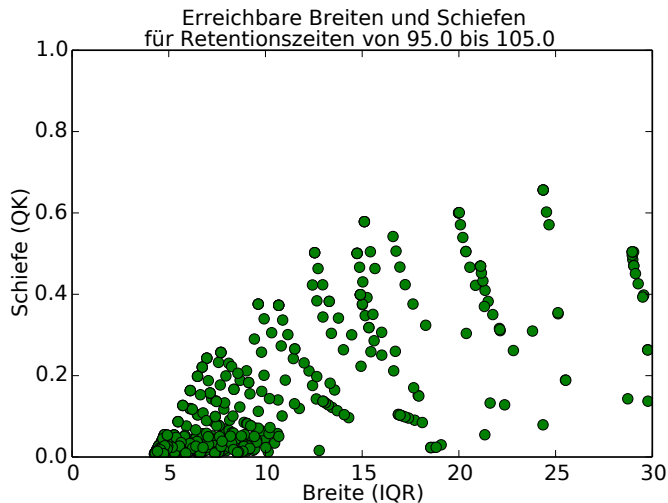
Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

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

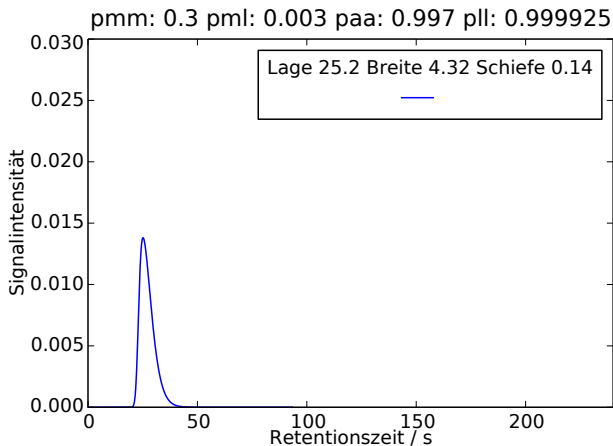
Einfluss: pll abhängig von pml



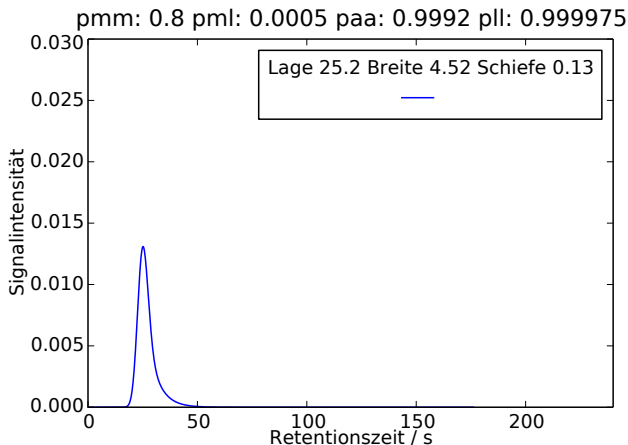
Erreichbare Breiten und Schiefen für Zeitpunkt 100



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 $F : [0,1]^n \rightarrow \mathbb{R}^m$ für $m = 3$ und $n = 4$ im 3-Zustände Modell

Zusammenfassung

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

Ausblick

- Formel für Entsprechung

Ausblick

- Formel für Entsprechung
- Andere Maße, insbesondere für Schiefe und Breite

Ausblick

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

Ausblick

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

Ausblick

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