

Simulation einer Multikapillarsäule

Abschlussvortrag Diplomarbeit

Elisabeth Böhmer

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Informatik
Lehrstuhl 11

24. September 2015

Betreuer:

Prof. Dr. Sven Rahmann
Prof. Dr. Jörg Rahnenführer

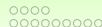
Gliederung

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

Worum geht es?

Nettes Beispiel?

Anwendungen?

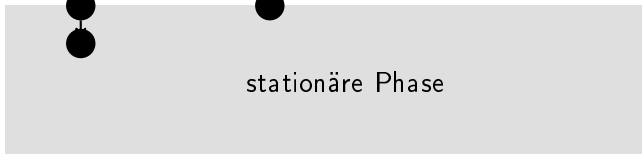
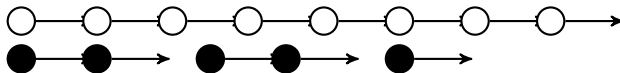


Allgemeines zur Chromatographie

- Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen
- Verteilung der Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase
- Varianten:
 - ▶ Flüssigchromatographie
 - ▶ Gaschromatographie
 - Gepackte Säulen
 - Kapillarsäulen

Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase ● Analyt



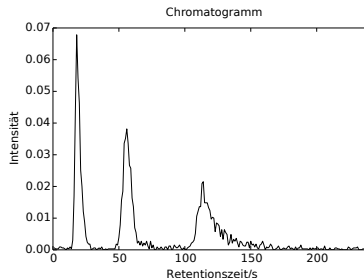
stationäre Phase

Lösung

Adsorption

Nach Durchlaufen der Säule

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



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

Charakteristika der Peaks

Peak charakterisiert durch:

- Lage des Maximums
- Form
 - ▶ Idealfall: Gaußkurve
 - ▶ Abweichung: Fronting, Tailing
 - ▶ Quartilskoeffizient
- Breite
 - ▶ IQR

PAA

TODO: Kurz anreissen Wofür ist der gut, was kann der PAA?
Wie viel dazu? Gab es halt schon im Einführungsvortrag

Ziel

Gesucht:

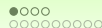
- Entsprechung von Peakcharakteristika zu Simulationsparametern

$$F : [0,1]^x \rightarrow \mathbb{R}^y$$

$$y = 3$$

x je nach Modell

TODO Unbekannte Funktion



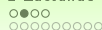
Modell für die Chromatographie

Prinzip:

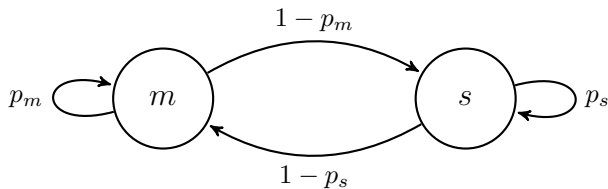
- 2 Phasen: stationär und mobil
- Wechsel dazwischen, bzw. Verweilen in der Phase

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



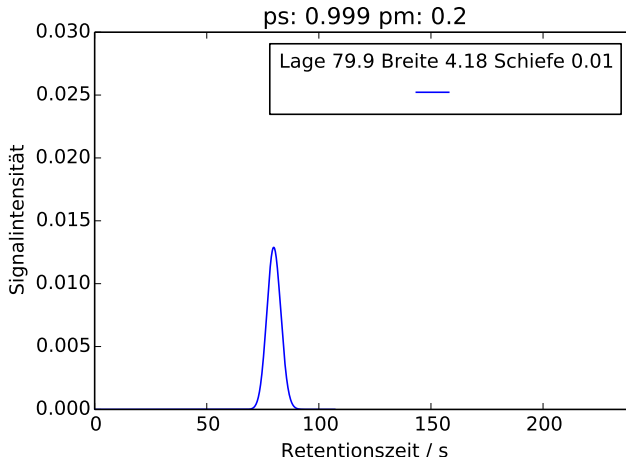
Simulationseckdaten

	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

Simulationsarten

TODO: Kurz anreissen: Step-by-Step und By-Event
Berechnungen der einzelschritte?
Evtl auch Laufzeiten?

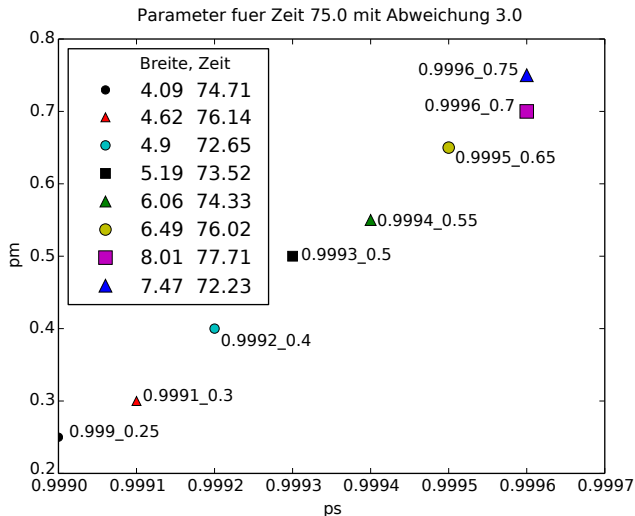
Simulationsergebnisse



Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

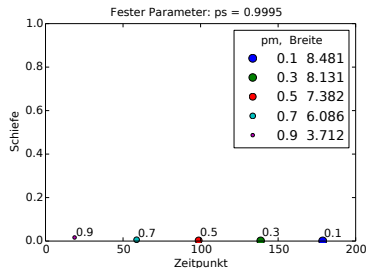
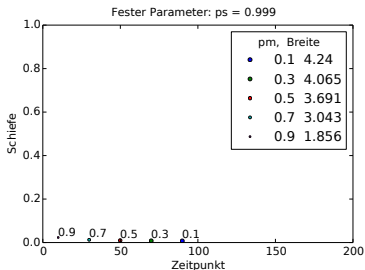
TODO: Tabelle

Parameterkombinationen für gegebene Retentionszeit

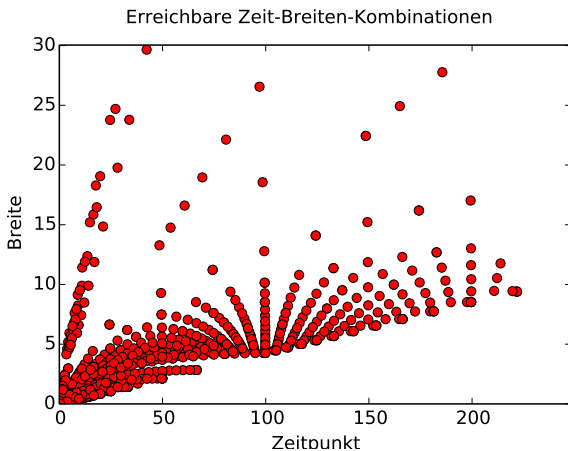




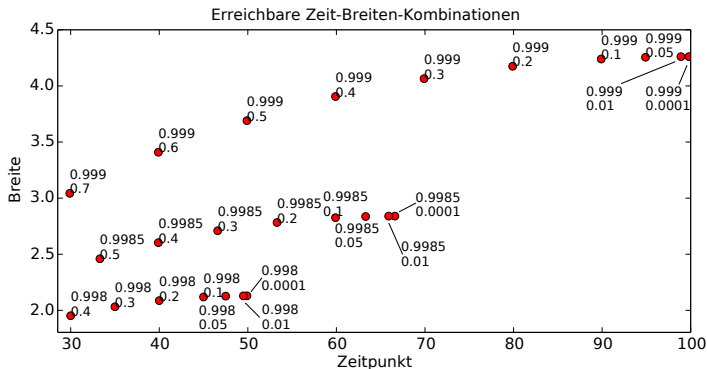
Abhängiger Einfluss



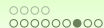
Erreichbare Peakbreiten [1]



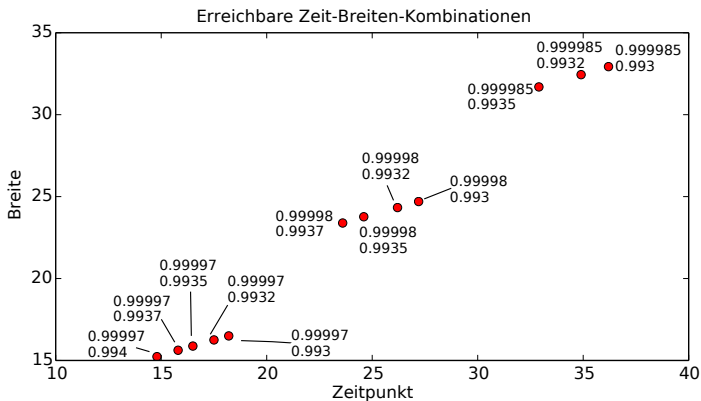
Erreichbare Peakbreiten [2]

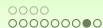


TODO: Beschriftung ps/pm

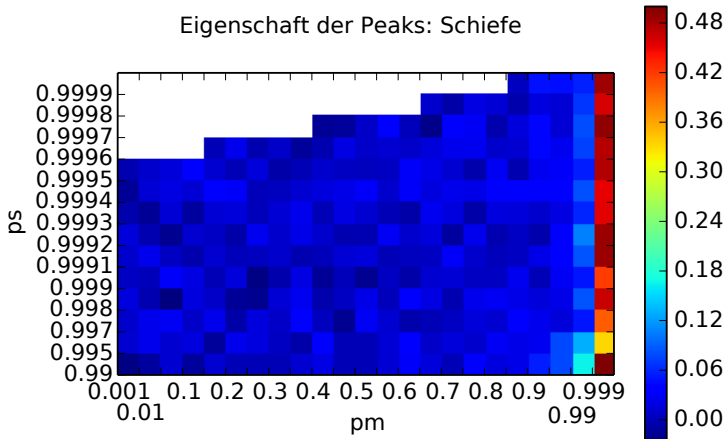


Erreichbare Peakbreiten [3]





Schiefte

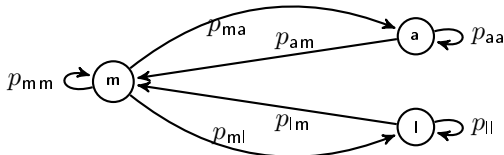


Grenzen des 2-Parameter Modells

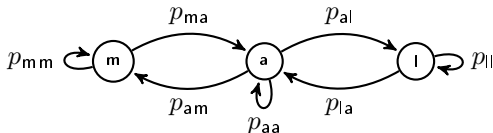
- Zu späten Zeitpunkten wird Minimalbreite nicht unterschritten
- Zu frühen Zeitpunkten wird Maximalbreite nicht überschritten
- Peaks nur als Gaußkurven, kein Tailing
 - ▶ Eigentlich “perfekt”, aber nicht realistisch

Weitere mögliche Modelle

- Bisher keine Unterscheidung zwischen Adsorption und Lösung
- Weiterer stationärer Zustand
 - ▶ Keine Übergänge zwischen den stationären Zuständen



- ▶ Neuer Zustand als Zwischenzustand



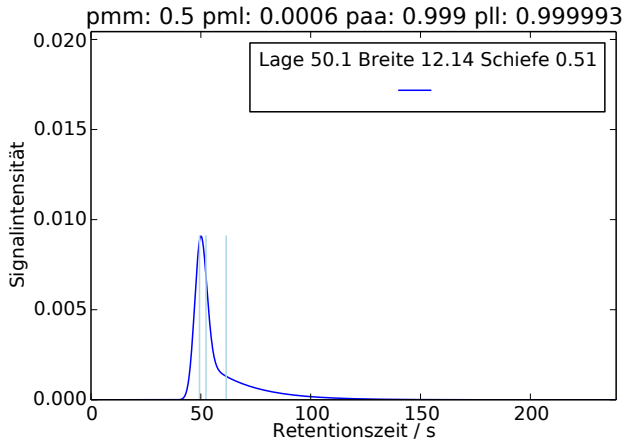
Simulationsarten

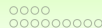
Auch hier Step, Event und PAA, jeweils Besonderheiten? Wie ausführlich?

Zustandekommen von Tailing

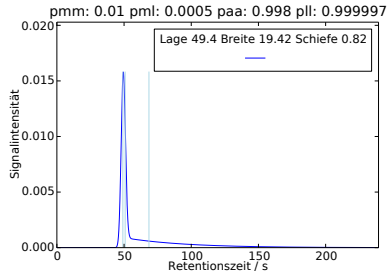
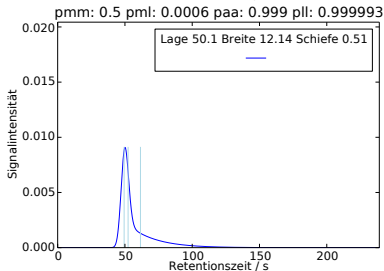
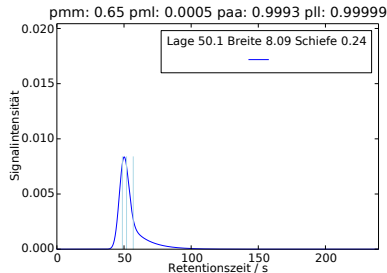
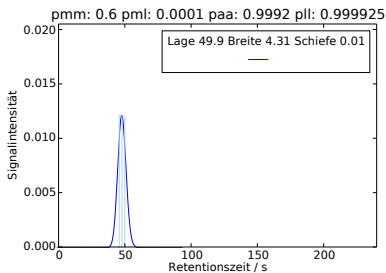
- “2-Komponenten Modell”:
 - ① Symmetrischer Peak durch 2 Phasen
 - ② Tail durch selten erreichten, lange währenden Zustand

Tailing





Schiefe

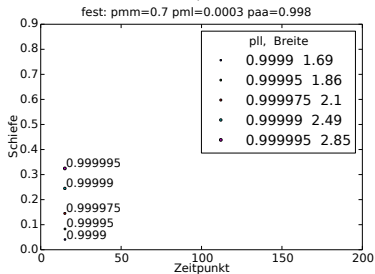
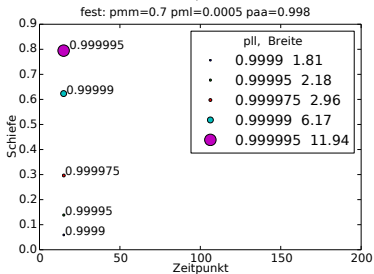
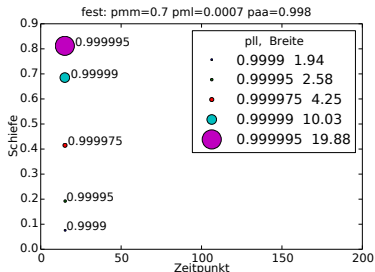
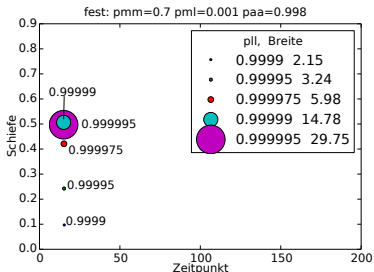


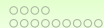
Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

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	0,0003	0,9991	0,99999	89,1	8,05	0,235
0,1	0,0007	0,9991	0,99999	100,04	6,22	0,12
0,1	0,0005	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

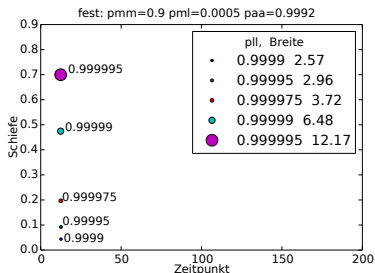
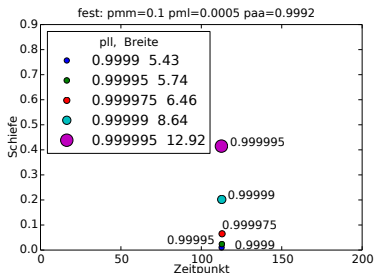
Overlays!

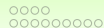
Einfluss: pll abhängig von pml



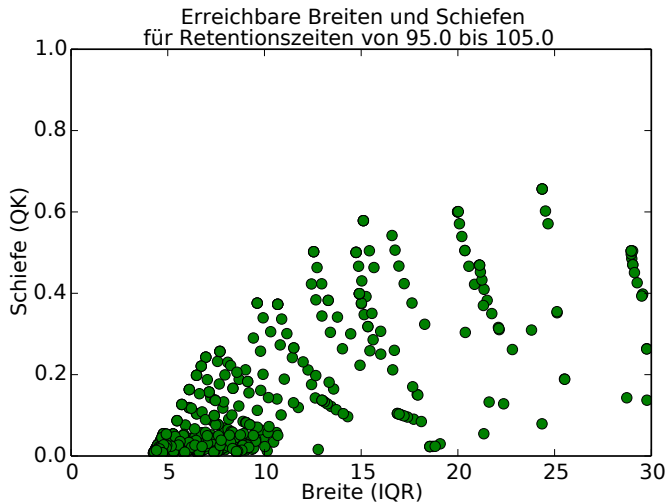


Einfluss: pll abhängig von pmm

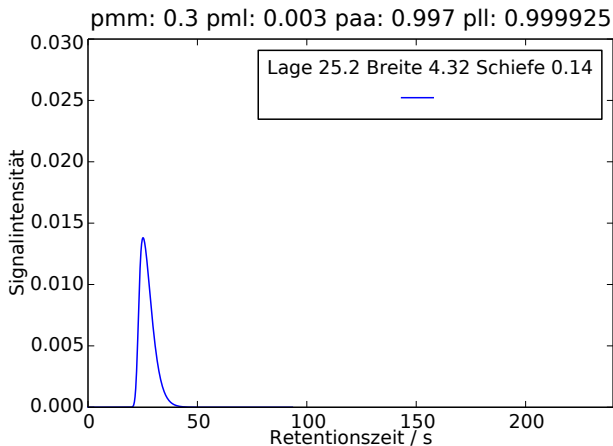




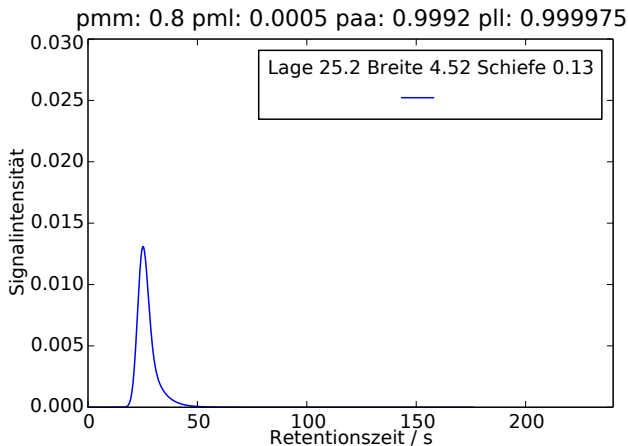
Erreichbare Breiten und Schiefen für Zeitpunkt 100

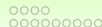


Mehrere Parameterkombinationen für einen Peak [1]



Mehrere Parameterkombinationen für einen Peak [2]





Zusammenfassung

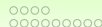
- Entsprechung von Peakcharakteristika zu Simulationsparametern

$$F : [0,1]^x \rightarrow \mathbb{R}^y$$

$$y = 3$$

$x = 4$ für 3-Zustände Modell

Auswirkungen der Parameter auf die Peaks gefunden



Ausblick

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