

# Simulation einer Multikapillarsäule

Elisabeth Böhmer

13. Januar 2015

## 1 Hintergrund

Die Gaschromatographie (GC) ist ein Verfahren, mit dem gasförmig vorliegende Stoffgemische aufgetrennt oder analysiert werden können. Beispielsweise kann die GC in einer Multikapillarsäule (MCC, engl. Multi Capillary Colum) statt finden. Sie besteht aus ca. 1000 einzelner Kapillaren. Jede davon ist innen mit der sog. stationären Phase beschichtet. Außerdem kommt ein Trägergas, die sog. mobile Phase, zum Einsatz, welches die Analyten durch die Säule transportiert. Die Substanzen unterscheiden sich vor allem durch ihre Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Während dieser Wechselwirkungen haften die Teilchen an der stationären Phase, bewegen sich also nicht fort. Finden daher wenig Wechselwirkungen statt, passieren die Teilchen die Säule schneller, als wenn viele Wechselwirkungen statt finden. Dies beeinflusst die Retentionszeit, also die Zeit, die zum Durchlaufen der Säule gebraucht wird.[Kol03]

Zu beobachten ist, dass schnelle Teilchen Peaks zu frühen Zeitpunkten erzeugen, die eine relativ geringe Varianz aufweisen, hingegen spätere Peaks tendenziell breiter werden und oft ein Tailing haben, also rechtsschief sind.

Der Effekt kommt durch Säulenbluten, eigentlich soll ja Gauß raus kommen. Trotzdem rein?

## 2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der Diplomarbeit soll eine Multikapillarsäule simuliert werden.

Es geht dabei nicht um eine physikalische Simulation auf molekularer Ebene, sondern um die Entwicklung eines abstrakten Modells, welches mit möglichst wenig Parametern auskommt.

Zum Vergleich der simulierten Daten liegen einige Messungen vor.

Daten, Datensätze

Zunächst soll jeweils nur ein Stoff, charakterisiert durch bestimmte Parameter, simuliert werden, wodurch jeweils ein einzelner Peak entsteht. Später sollen diese zu einem Spektrum kombiniert werden, welches oben genannte Eigenschaften wie mit zunehmender Retentionszeit steigende Varianz und positive Schiefe aufweist. Um herauszufinden, ob die Simulation die Peaks der Vergleichsdatensätze annähern kann, werden jeweils Retentionszeit und die dazu gehörige Halbwertsbreite ermittelt. Es soll nun möglich sein, durch eine Veränderung der

Parameter der Simulation eine Verschiebung des Maximums eines Peaks zu erreichen und außerdem jedes dieser Paare aus Retentionszeit und Halbwertsbreite zu simulieren.

Möglicherweise stellt man fest, dass die verwendeten Parameter sogar im Zusammenhang mit den resultierenden Kurven stehen, zum Beispiel als Maximum und Varianz eines Peaks oder Parameter einer Verteilung, welche die Kurve annähert.

Es existieren bereits Simulatoren für die Chromatographie, welche jedoch Daten auf eine andere Art erzeugen. Bei [GMA88] werden Peaks beispielsweise als Funktion eingegeben und diese dann zu einem Gesamtspektrum kombiniert. [BSC<sup>+</sup>13] dagegen verwenden experimentelle Daten, aus denen Chromatogramme für verschiedene Messbedingungen abgeleitet werden. In beiden Fällen findet keine Simulation des chromatographischen Prozesses ab.

### 3 Modellannahmen

Als Ansatz für mögliche Modelle dient der oben beschriebene Wechsel der Teilchen zwischen der mobilen und stationären Phase. Es sei also  $p_s$  die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, welches sich bereits in der stationären Phase befindet, auch stationär bleibt und  $1 - p_s$  die Wahrscheinlichkeit, dass es in die mobile Phase übergeht. Analog seien  $p_m$  und  $1 - p_m$  die Wahrscheinlichkeiten, dass ein mobiles Teilchen in der mobilen Phase bleibt bzw. zur stationären Phase wechselt.

Wenn sich bei diesem Abgleich der Daten ergibt, dass die Peaks der Datensätze nicht ausreichend angenähert werden können, muss das Modell weiter verfeinert werden. Dabei können weitere Begebenheiten der Chromatographie berücksichtigt werden. Möglicherweise ist es dazu nötig, weitere Zustände einzuführen, zum Beispiel in Form eines Zwischenzustandes. Aus diesem kann sich ein Teilchen wieder leichter aus der stationären Phase lösen. Alternativ könnte man verschiedene Zustände für die stationäre Phase einführen, für die unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten gelten. Der Hintergrund für diese Überlegung ist, dass die Moleküle, je nachdem, mit welcher Seite sie die stationäre Phase berühren, unterschiedlich stark gehalten werden.

### 4 Methodik

Neben diesen Modellannahmen bestehen mehrere mögliche Arten der Simulation. Es kann entweder jeder Zeitschritt der Chromatographie simuliert und dabei entschieden werden, ob sich ein Teilchen bewegt. Zunächst wird dabei angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung unabhängig vom aktuellen Ort oder dem Zeitpunkt des letzten Phasenwechsels ist. Es wird für jedes Teilchen festgehalten, wo es sich befindet und ähnlich wie bei der echten Chromatographie beobachtet, wann wie viele Teilchen fertig sind.

Alternativ kann auch für jedes Teilchen entschieden werden, wann es den Zustand wechselt und, falls es mobil ist, wie weit es bis dahin weiter wandert. Diese Wartezeit-Methode kann möglicherweise viel Simulationszeit einsparen, wenn nur selten Wechsel zwischen den Phasen statt finden, da nur für die tatsächlich nötigen Ereignisse ein Simulationsschritt erfolgen muss.

## Literatur

- [BSC<sup>+</sup>13] BOSWELL, PAUL G., DWIGHT R. STOLL, PETER W. CARR, MEGAN L. NAGEL, MARK F. VITHA und GARY A. MABBOTT: *An Advanced, Interactive, High-Performance Liquid Chromatography Simulator and Instructor Resources*. Journal of Chemical Education, 90(2):198–202, 2013.
- [GMA88] GHOSH, AMIT, DAVID S. MORISON und ROBERT J. ANDEREGG: *Simulation of a gas chromatography-mass spectrometry experiment with a commercial spreadsheet program*. Journal of Chemical Education, 65(6):A154, 1988.
- [Kol03] KOLB, BRUNO: *Gaschromatographie in Bildern [eine Einführung]*. Wiley-VCH, Weinheim, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, 2003.

– > Spektrum mit Tailing (falls das rein kommt)

TODO