

Simulation einer Multikapillarsäule

Abschlussvortrag Diplomarbeit

Elisabeth Böhmer

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Informatik
Lehrstuhl 11

30. September 2015

Betreuer:

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

Gliederung

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

Allgemeines zur Chromatographie

- Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen

Allgemeines zur Chromatographie

- Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen
- Verteilung der Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase

Allgemeines zur Chromatographie

- Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen
- Verteilung der Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase
- Anwendung TODO

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

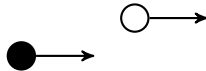
○ mobile Phase ● Analyt



Lösung

Prinzip der Gaschromatographie

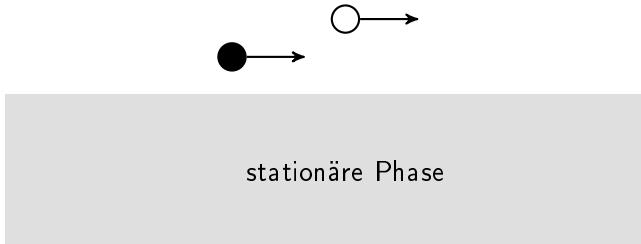
○ mobile Phase ● Analyt



stationäre Phase

Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase ● Analyt



Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase ● Analyt

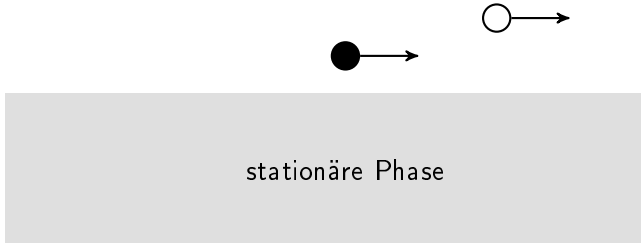


stationäre Phase

Adsorption

Prinzip der Gaschromatographie

○ mobile Phase ● Analyt

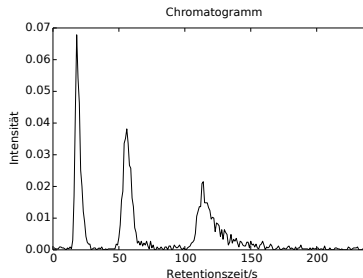


Nach Durchlaufen der Säule

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

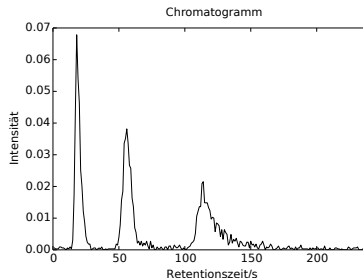
Nach Durchlaufen der Säule

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



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

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

$$\frac{Q_{\alpha} + Q_{1-\alpha} - 2 \cdot Q_{50}}{Q_{1-\alpha} - Q_{\alpha}}$$

> 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
- 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

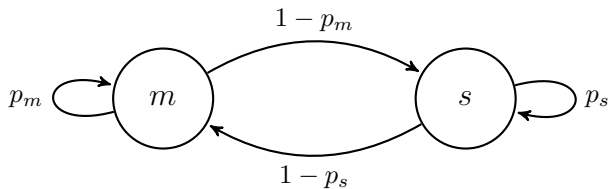
Prinzip:

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

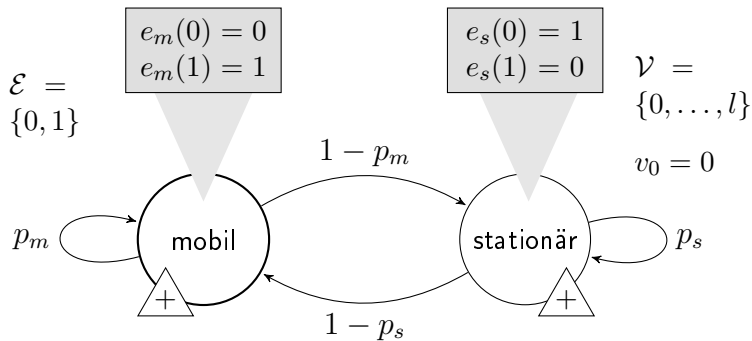
Modell:

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

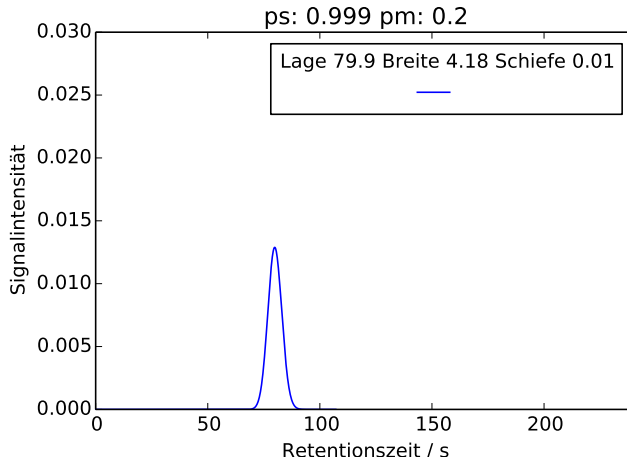
Graphische Darstellung des Modells



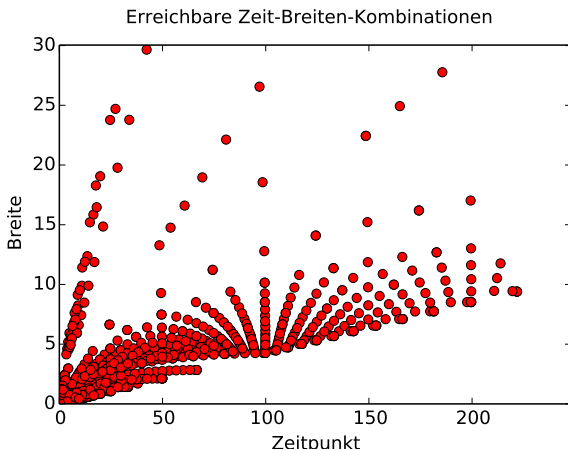
PAA für das 2-Zustände Modell



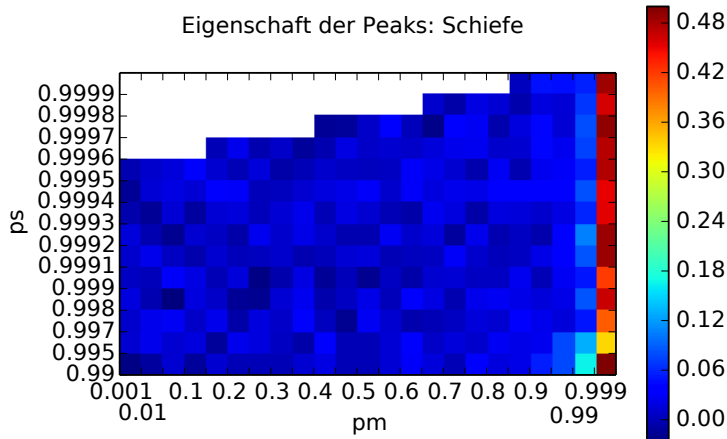
Simulationsergebnisse



Erreichbare Peakbreiten



Schiefte



Grenzen des 2-Parameter Modells

- Zu späten Zeitpunkten wird Minimalbreite nicht unterschritten

Grenzen des 2-Parameter Modells

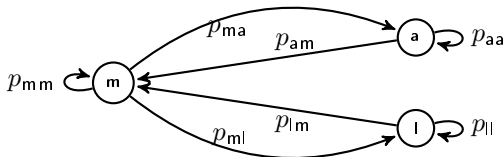
- Zu späten Zeitpunkten wird Minimalbreite nicht unterschritten
- Peaks nur als Gaußkurven, kein Tailing
 - ▶ Eigentlich “perfekt”, aber nicht realistisch

Erweiterung zum 3-Zustände Modell

- Bisher keine Unterscheidung zwischen Adsorption und Lösung

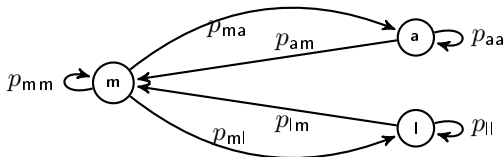
Erweiterung zum 3-Zustände Modell

- Bisher keine Unterscheidung zwischen Adsorption und Lösung
- Weiterer stationärer Zustand
 - ▶ Keine Übergänge zwischen den stationären Zuständen (3a)

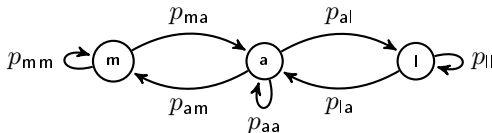


Erweiterung zum 3-Zustände Modell

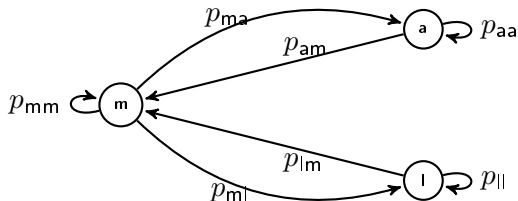
- Bisher keine Unterscheidung zwischen Adsorption und Lösung
- Weiterer stationärer Zustand
 - ▶ Keine Übergänge zwischen den stationären Zuständen (3a)



- ▶ Neuer Zustand als Zwischenzustand (3b)



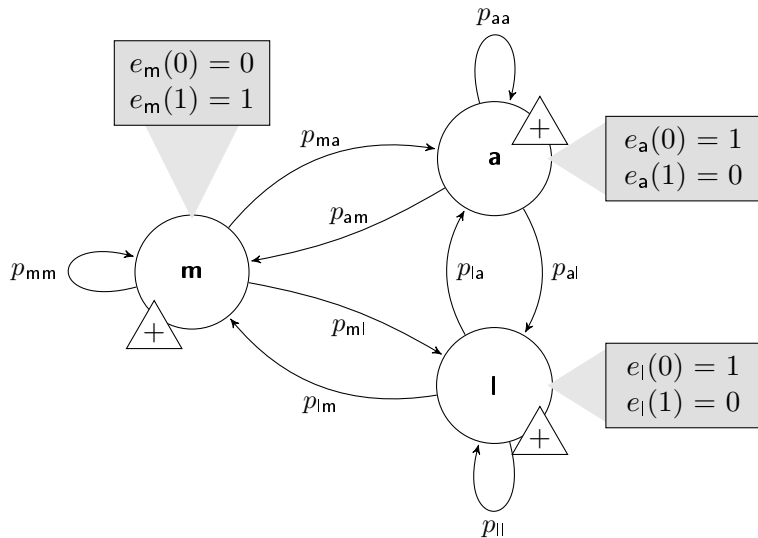
Zustandekommen von Tailing



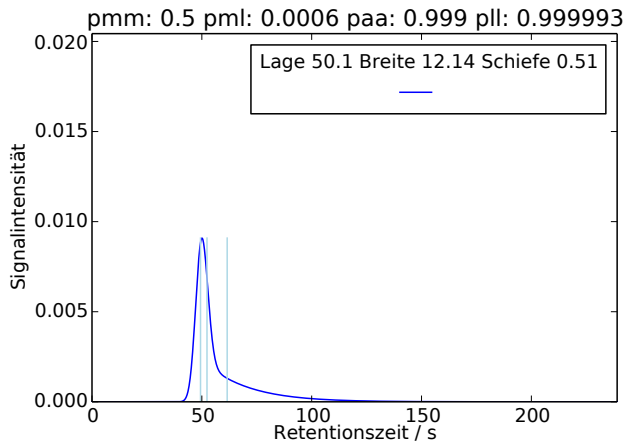
- “2-Komponenten Modell”:

- ① Symmetrischer Peak durch 2 Phasen, mobil und adsorbiert
- ② Tail durch selten erreichten, lange währenden Zustand

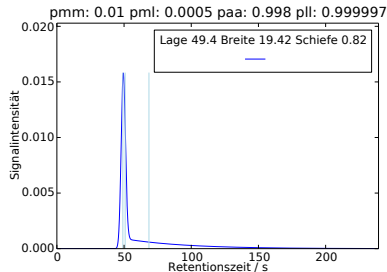
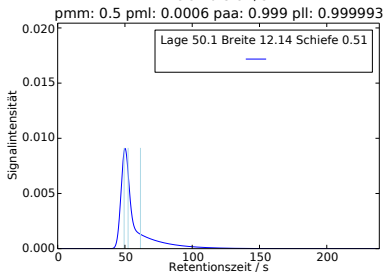
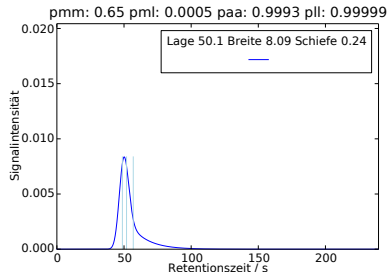
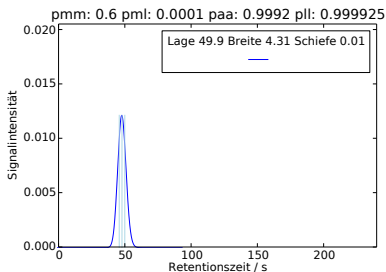
PAA für das 3-Zustände Modell



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_{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

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	0,0003	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

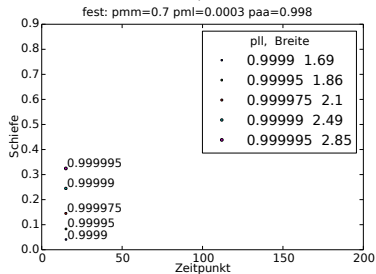
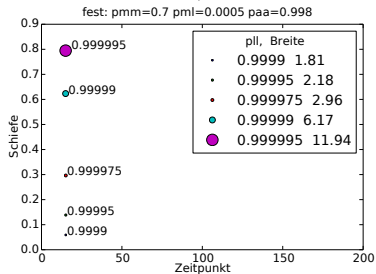
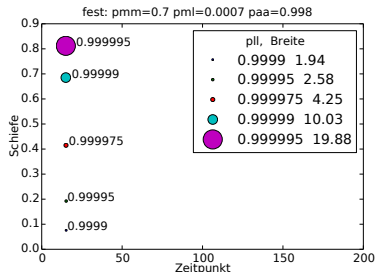
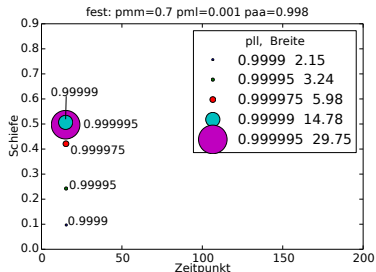
Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

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	0,0003	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

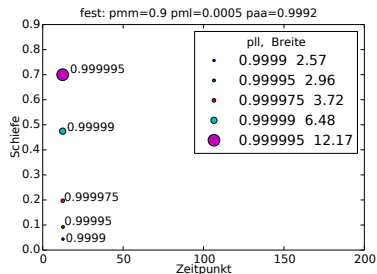
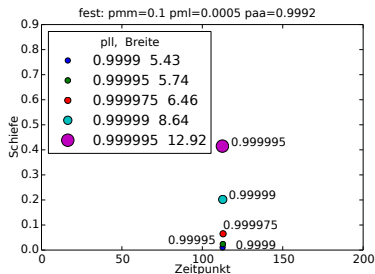
Einfluss der Parameter auf einen Einzelpeak

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

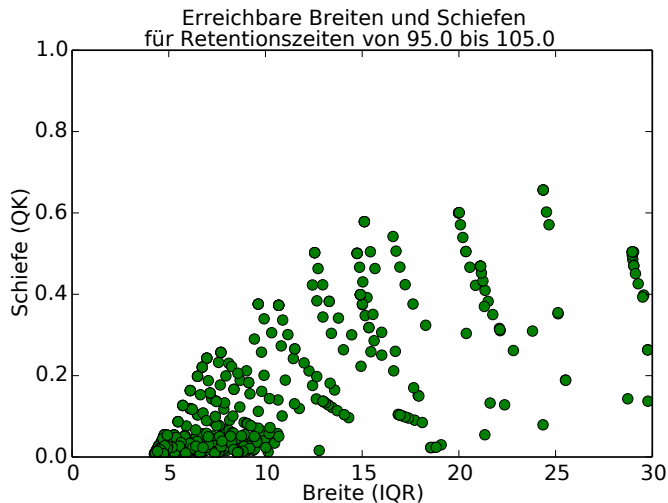
Einfluss: pll abhängig von pml



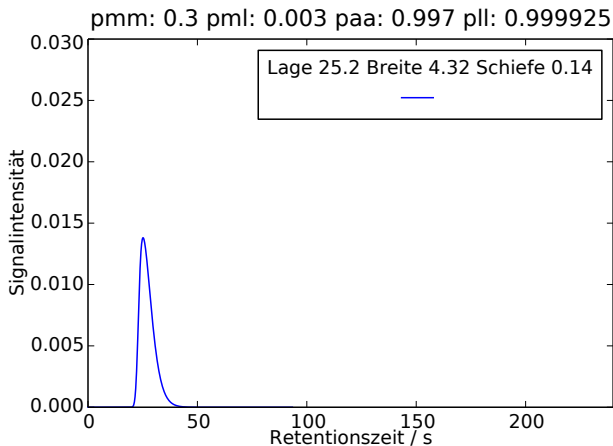
Einfluss: pll abhängig von pmm



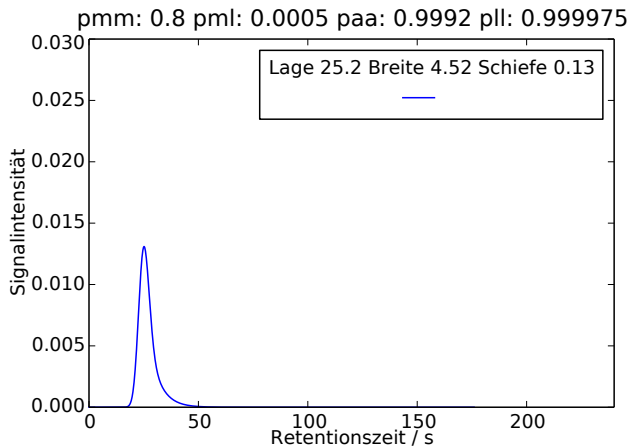
Erreichbare Breiten und Schiefen für Zeitpunkt 100



Mehrere Parameterkombinationen für einen Peak [1]



Mehrere Parameterkombinationen für einen Peak [2]



Step-by-Step

Step-by-Step

$$p_s = 0,8, p_m = 0,5, \ell = 10, t = 11$$

Phasen z	0	0	1	1	1	1	0
------------	---	---	---	---	---	---	---

Orte o	0	4	4	1	6	9	3
----------	---	---	---	---	---	---	---

ZV	0,9	0,6	0,2	0,9	0,7	0,2	0,7
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

bleibe stat.: s	0	1	1	0	1	1	1
-------------------	---	---	---	---	---	---	---

bleibe mobil: m	0	0	1	0	0	1	0
-------------------	---	---	---	---	---	---	---

Phasen z'	1	0	1	0	0	1	0
-------------	---	---	---	---	---	---	---

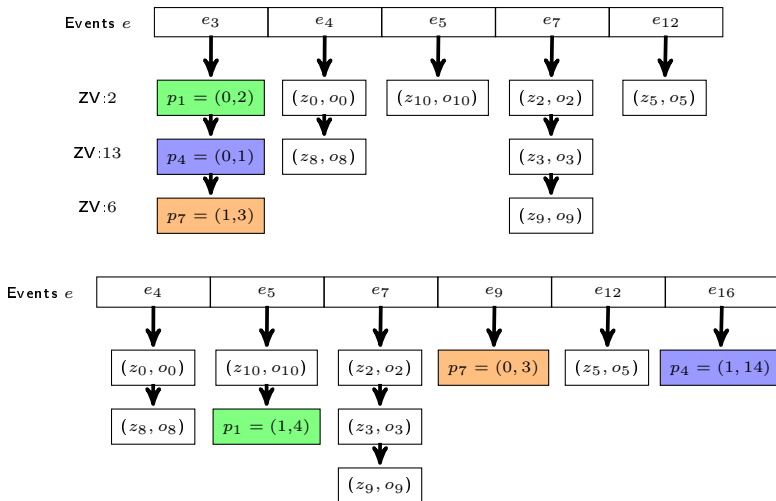
Orte o'	1	4	5	1	6	10	3
-----------	---	---	---	---	---	----	---

$$(z'_p = z_p \wedge m_p) \vee (\neg z_p \wedge \neg s_p)$$

$$(z' = z \wedge m_p) \vee (\neg z_p \wedge \neg s_p)$$

By-Event

By-Event



PAA

PAA

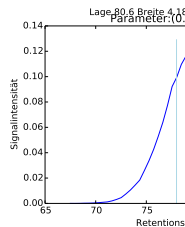
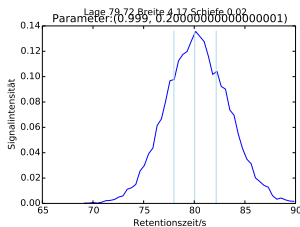
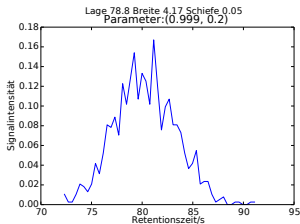
Jedes neue Feld: $z_{t+1}[o] = m_t[o-1] \cdot p_{mz} + a_t[o] \cdot p_{az} + l_t[o] \cdot p_{lz}$

Vergleich

- PAA genauer als Teilchensimulation (TODO Bild)

Vergleich

- PAA genauer als Teilchensimulation (TODO Bild)



Vergleich

- PAA genauer als Teilchensimulation (TODO Bild)
- im 2-Zustände Modell:
 - ▶ Step-by-Step schneller

Vergleich

- PAA genauer als Teilchensimulation (TODO Bild)
- im 2-Zustände Modell:
 - ▶ Step-by-Step schneller
- im 3-Zustände Modell:
 - ▶ By-Event schneller

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

- $[1]^x \rightarrow \mathbb{R}^y$ für $y = 3$ und x

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
- Parametereinflüsse

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
- Formel für Entsprechung

Ausblick

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