

การสร้างสหมัพิมพ์สำหรับท่านายคำตัญญีรี เทนชันของสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน
โดยศาสตราจารย์ดร.ภาพิต



นางสาว พรหมพร วัฒนาพิทักษ์กุล

ศูนย์วิทยุทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-106-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016198

143448061

CORRELATION FOR RETENTION INDEX PREDICTION OF CHLOROFLUOROCARBONS
IN GAS PHASE CHROMATOGRAPHY ANALYSIS



MISS PROMPORN WATTANAPITAKUL

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING
PROGRAM OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY
GRADUATE SCHOOL
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1990

ISBN 974-577-106-6



Thesis Title CORRELATION FOR RETENTION INDEX PREDICTION OF
 CHLOROFLUOROCARBONS IN GAS PHASE CHROMATOGRAPHY
 ANALYSIS

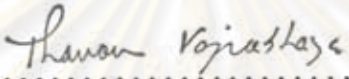
By Miss Promporn Wattanapitakul

Department Program of Petrochemical Technology


Thesis Advisor Associate Professor Woraphat Arthayukti, D.Ing.

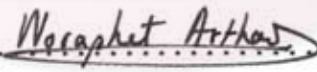
Thesis Co-advisor Dr. Yves Gobillon, Ph.D.

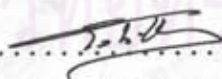
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

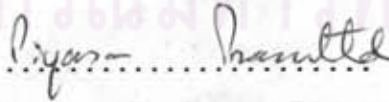

..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajarabhaya, Ph.D.)

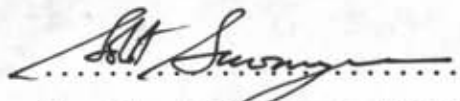
Thesis Committee


..... Chairman
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Woraphat Arthayukti, D.Ing.)


..... Thesis Co-advisor
(Dr. Yves Gobillon, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor Piyasan Prasertdham, D.Ing.)


..... Member
(Assistant Professor Solot Suwanayuen, Ph.D.)

พิมพ์ด้วยงบประมาณของวิทยาลัยเกษตรและเทคโนโลยีขอนแก่น



พจนานุกรม : การสร้างสหสัมพันธ์สำหรับทำนายค่าดัชนีรีเทนชันของสาร-
คลอโรฟลูออโรคาร์บอนโดยก๊าซโครมาโตกราฟี (CORRELATION FOR RETENTION INDEX
PREDICTION OF CHLOROFLUOROCARBONS IN GAS PHASE CHROMATOGRAPHY
ANALYSIS อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.วรวัฒน์ อรรถยุกติ อ.ที่ปรึกษาร่วม : Dr. YVES
GOBILLON, 174 หน้า . ISBN 974-577-106-6

การสร้างสหสัมพันธ์สำหรับทำนายค่าดัชนีรีเทนชันอาศัยคุณสมบัติทางกายภาพ-เคมีและโครงสร้าง
ของโมเลกุล เป็นพหุพารามิเตอร์ในการหาความสัมพันธ์นี้ โดยทำการตรวจสอบสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน
จำนวน 64 ชนิดที่มีคาร์บอน 1 และ 2 อะตอมในโมเลกุล ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีที่สามารถ
ปรับแกมมอดนุไมต์ และใช้คอลัมน์คอสแตนท์ที่หาค่าด้วยซิลิกาหลอม ภายในเคลือบด้วยสเตชันนารีเฟสชนิด
โพรวี-1, ดีพี-1701 และดีพี-210 แนวทางการวิเคราะห์ 3 วิธีคือ การวิเคราะห์องค์ประกอบสำคัญ
(principal component analysis-PCA), การวิเคราะห์ค่ากำลังสองค่าสุดแบบพหุพารามิเตอร์
(partial least-squares analysis-PLS) และการวิเคราะห์สมการเชิงถดถอยแบบหลาย
พารามิเตอร์ (multiparameter regression analysis) ได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษาพฤติกรรม
ของระบบและวิเคราะห์หาสหสัมพันธ์ ผลการศึกษาพบว่า วิธีการวิเคราะห์ค่ากำลังสองค่าสุดแบบพหุพารามิเตอร์
(PLS) ให้ผลเช่นเดียวกับวิธีรวมของการวิเคราะห์องค์ประกอบสำคัญ (PCA) กับวิธีการวิเคราะห์สมการ
เชิงถดถอยแบบหลายพารามิเตอร์ ค่าดัชนีรีเทนชันสำหรับสเตชันนารีเฟสที่มีขี้ผึ้ง สามารถทำนายได้โดย
ใช้โครงสร้างของโมเลกุล และคุณสมบัติทางกายภาพ-เคมีทั่ว ๆ ไป ส่วนสเตชันนารีเฟสที่มีขี้ผึ้งต้องการ
ควันทัมเคมีคัลพารามิเตอร์ เพิ่มในโมเดลด้วย ในการทดสอบสหสัมพันธ์ที่ได้กับสารในกลุ่มทดสอบ ค่าดัชนี
รีเทนชันที่ทำนายได้จะนำไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง ผลการทดสอบปรากฏว่าความแตกต่าง
ของค่าทั้งสองนี้อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ โดยมีค่าความผิดพลาดเฉลี่ย 20 หน่วยดัชนี (index units)

ศูนย์วิทยพัชยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..สทสาขานิโตรเคมี-โพลีเมอร์.....
สาขาวิชา ..เทคโนโลยีปิโตรเคมี.....
ปีการศึกษา ..2532.....

ลายมือชื่อนิติกร ..May Sopa.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..Margaret Arthur.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..[Signature].....



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

PROMPORN WATTANAPITAKUL : CORRELATION FOR RETENTION INDEX PREDICTION OF CHLOROFLUOROCARBONS IN GAS PHASE CHROMATOGRAPHY ANALYSIS. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. WORAPHAT ARTHAYUKTI, D.Ing. THESIS CO-ADVISOR : Dr. YVES GOBILLON, Ph.D., 174 pp. ISBN 974-577-106-6

Correlations based on physico-chemical and molecular structural parameters are proposed for retention index prediction of chlorofluorocarbons. Compounds with one and two carbon atoms have been investigated by programmed-temperature gas chromatography (GC) on three fused-silica capillary columns, coated with OV-1, DB-1701 and DB-210 as stationary phases. Three approaches of analysis will be used to study the behavior of the system and find out the correlations. They are the principal component analysis (PCA), the partial least-squares analysis (PLS) and the multi-parameter regression analysis. The results show that the PLS method can work as well as a combination of the PCA and the multiparameter regression analysis. The retention behavior on the non-polar stationary phases can be explained by general physico-chemical and structural parameters. For the polar stationary phases, the quantum chemical parameters are also required. As a test for the correlations, the retention indices of predicted values were compared to the measured values of the tested products. Agreement between measured and predicted values were quite satisfactory with an average error of 20 index units (i.u.).

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา สาขาวิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา 2532

ลายมือชื่อนิติกร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her most sincere gratitude to Dr. Woraphat Arthayukti, her advisor, for his kindness, helpful advice and encouragement during her work. She would like to express her deepest thanks to the Solvay & Cie for the award of a thesis scholarship and giving her an opportunity to do the research at Solvay Laboratory centre in Bruxelles, Belgium. Special thanks are extended to Mr. Gobillon, her thesis co-advisor, and Mr. Demeulemeester, for their general comments which have been extremely helpful to this study, Mrs. Vanmarcke, who was directly in charged of her work during her stay in Belgium, Mr. Lerminaux, Mr. Mahaut and Mr. Baeten, for their guidances on the experimental techniques.

Furthermore, she would also like to express her gratitude to Dr. Pattarapan Prasassarakich, the chairman of her thesis committee, Dr. Piyasan Prasertdham and Dr. Solot Suwanayuen, members of the thesis committee, for their helpful comments and suggestions which made this study perfect.

Finally, she wishes to express her gratitude to her parents and her brother for their love, patience and encouragements. she would also like to thank her friends for their spiritual support.

ศูนย์วิทยุทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CONTENT

	page
THAI ABSTRACT	IV
ENGLISH ABSTRACT	V
ACKNOWLEDGEMENT	VI
LIST OF TABLES	IX
LIST OF FIGURES	XI
NOTATIONS	XV
CHAPTER	
1 INTRODUCTION	
1.1 Background of the problem	1
1.2 Scope of this work	2
2 CONCEPTS OF THE RETENTION INDEX AND PARAMETERS FOR THE CORRELATION	
2.1 Chromatographic interactions	5
2.2 Determination of chromatographic retention index	9
2.3 Parameters to use in the correlation	15
3 METHODOLOGY OF CORRELATION ANALYSIS	
3.1 Multiparameter regression analysis	20
3.2 Principal component analysis (PCA)	22
3.3 Partial-least squares analysis (PLS)	25
4 APPARATUS, MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURES FOR DETERMINATION OF THE RETENTION INDICES	
4.1 Experimental equipments and materials	27
4.2 Experimental procedures	48
5 RESULTS AND DISCUSSIONS	
5.1 Results of principal component analysis	52
5.2 Results of partial-least squares analysis	73
5.3 Results of multiparameter regression analysis ..	81

CHAPTER	page
6	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS
6.1	Conclusions 102
6.2	Recommendations 103
REFERENCES 104
APPENDICES	
A	CALCULATION OF STRUCTURAL VOLUME (R) AND SURFACE-AREA (Q) PARAMETERS 109
B	CALCULATION OF THE CONNECTIVITY INDEX (χ) 111
C	MATHEMATICAL PROCEDURES OF PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS 117
D	NOMENCLATURE OF CFC CODE NUMBERS 131
E	EXPERIMENTAL RESULTS OF CFC COMPOUNDS 133
F	EXAMPLES OF THE CHROMATOGRAMS 140
G	SAMPLE RESULT OF PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS 143
H	SAMPLE RESULT OF MULTIPARAMETER REGRESSION ANALYSIS.. 152
I	EXAMPLE RESULT OF PARTIAL-LEAST SQUARES ANALYSIS 155
AUTOBIOGRAPHY 158

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



LIST OF TABLES

Table		page
4.1	The CFC compounds with one and two carbon atoms	28
4.2	Classification of the CFC compounds examined	49
5.1	The retention indices and the parameters of the examined products	55
5.2	Summary of the models from PCA analysis for apolar column	71
5.3	The predicted results of tested products for apolar column using PCA model	72
5.4	Predicted values of D by PLS analysis	78
5.5	Regression models of apolar column for all parameters except boiling point (BP) and dipole moment (D)	85
5.6	Regression models of slightly polar column for all parameters except boiling point (BP) and dipole moment (D)	86
5.7	Regression models of polar column for all parameters except boiling point (BP) and dipole moment (D)	87
5.8	Regression models of apolar column for all parameters except dipole moment (D)	88
5.9	Regression models of slightly polar column for all parameters except dipole moment (D)	89
5.10	Regression models of polar column for all parameters except dipole moment (D)	90
5.11	The predicted results of tested products for apolar column using regression models	94
5.12	The predicted results of tested products for slightly polar column using regression models	94
5.13	The predicted results of tested products for polar column using regression models	95
5.14	Regression of models with D and without D as the parameter for slightly polar column (only products	

Table	page
with known D values)	96
5.15 Regression of models with D and without D as the parameter for the polar column (only products with known D values)	96
5.16 Equation $I = f(BP, \chi)$ on the three columns	96
5.17 Variation of the coefficients of the Equation $I = f(BP, \chi)$ with the polarity of stationary phases.	97
5.18 Prediction of some non-available products	97
5.19 Equation $I = f(\chi)$ on the three columns	97
C1 Features of the main step in PCA	127
D1 Values of the sum of substituents for several groups	132
D2 Examples of code numbering without isomers	132
D3 Examples of code numbering with isomers, FC-142's ..	132
E1 The retention times of family 1 on the three columns	133
E2 The retention times of family 2 on the three columns	134
E3 The retention times of family 3 on the three columns	135
E4 The retention times of family 4 on the three columns	136
E5 The retention times of family 5 on the three columns	137
E6 The retention times of family 6 on the three columns	138
E7 The retention times of family 7 on the three columns	139
G1 The example result of PCA analysis of all families on apolar column	144
H1 The example result of regression analysis of all families for all parameters except dipole moment (D) on apolar column	152
I1 The example result of PLS analysis of all families on the apolar and slightly polar column	155



LIST OF FIGURES

Figure		page
2.1	Relationship between absolute and adjusted retention time	7
2.2	Chromatogram for Kovats retention index calculation.	9
2.3	Isothermal reference chromatogram	14
2.4	Programmed reference chromatogram	14
4.1	The HRGC 5160 Carlo Erba Strumentazione GC	32
4.2	Pneumatic circuit for the MEGA 5160 GC	33
4.3	Pneumatic controls for the MEGA 5160 GC	33
4.4	Split/splitless vaporizing injector for capillary column	35
4.5	MEGA 5160 GC oven, showing column installed inside..	36
4.6	MFC 500 featuring the membrane keyboard and graphic array	37
4.7	The flame-ionization detector FID-40	38
4.8	Electrometer control module EL-480	39
4.9	The electron-capture detector ECD-40	41
4.10	The ECD control module 400	42
4.11	Front panel of CRYO 520 unit	43
4.12	The diagram of CRYO 520 unit using liquid nitrogen..	44
4.13	Fused-silica capillary column installation on the injector and the detector	47
5.1	The score plot of family 1	60
5.2	The loading plot of family 1	61
5.3	The score plot of the products which have the dipole moment (D) values	62
5.4	The loading plot of retention indices and all the parameters	63
5.5	Relationship between I and nF of family 1 on apolar column	64

Figure		page
5.6	Relationship between I and nF of family 1 on slightly polar column	64
5.7	Relationship between I and nF of family 1 on polar column	65
5.8	Relationship between I and nF of family 2 on three columns	65
5.9	Relationship between I and nF of family 3 on three columns	66
5.10	Relationship between I and nF of family 4 on three columns	66
5.11	Relationship between I and nF of family 4 (isomer) on three columns	67
5.12	Relationship between I and nF of family 5 on three columns	67
5.13	Relationship between I and nF of family 5 (isomer) on three columns	68
5.14	Relationship between I and nF of family 6 (isomer) on three columns	68
5.15	Relationship between I and nF of family 7 on apolar column	69
5.16	Relationship between I and nF of family 7 on slightly polar column	69
5.17	Relationship between I and nF of family 7 on polar column	70
5.18	Relationship between I and nF of family 7 (isomer) on three columns	70
5.19	The PCA results of tested products on apolar column.	72
5.20	The prediction results of all products on apolar column using PLS analysis	74
5.21	The prediction results of all products on slightly polar column using PLS analysis	74

Figure	page
5.22 The score plot of family 1 on apolar column using PLS analysis	75
5.23 The loading plot of family 1 on apolar column using PLS analysis	75
5.24 The loading plot of retention indices and all the parameters	76
5.25 Exploded view of Fig. 5.24 showing the three indices clustering	76
5.26 The loading plot for dependent variable, D	77
5.27 The prediction results of dipole moment (D) using PLS analysis	80
5.28 The results of tested products on apolar column	91
5.29 The results of tested products on apolar column with BP	91
5.30 The results of tested products on slightly polar column	92
5.31 The results of tested products on slightly polar column with BP	92
5.32 The results of tested products on polar column	93
5.33 the results of tested products on polar column with BP	93
5.34 The predicted retention indices of non-available product (31) on three columns	98
5.35 The Predicted retention indices of non-available product (111) on three columns	99
5.36 The predicted retention indices of non-available product (133) on three columns	100
5.37 The predicted retention indices of non-available product (1111) on three columns	101
C1 Block diagram of the main step in PCA	119
C2 Block diagram of the reproduction step	120

Figure	page
F1 Chromatogram of family 7 on apolar column	140
F2 Chromatogram of family 2 on slightly polar column...	141
F3 Chromatogram of family 4 on polar column	142



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOTATION

A	Absorbance of a mixture
A_w	Van der Waals surface area
A_{wk}	Van der Waals group surface area, cm^2/mole
a	Estimated values of the regression (regression coefficient)
C	Concentration of a compound
D	Dipole moment
[D]	The raw data matrix
d_{ik}	The data point associated with the i^{th} row and the k^{th} column
e	Residual error
h_i	Number of hydrogen atoms attached to the atom i
$I(T)$	The Kovats retention index at definite temperature
I_{PT}	The programmed-temperature retention index
I-NP	The retention index of non-polar column
I-SP	The retention index of slightly polar column
I-P	The retention index of high polar column
I^x_y	The generalized retention index
K	The distribution or partition coefficient
[L]	The loading matrix
l_{jk}	The column cofactor associated with the k^{th} column and the j^{th} factor
P_{MC}	The McReynold scale
Q	The structural surface area parameter
Q_k	Group surface area parameter
[Q]	The diagonalized matrix
R	The structural volume parameter
R_k	Group volume parameter
r	The heating rate, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
[S]	The score matrix
S_i	Standard error of the regression coefficient

S_{ij}	The row cofactor associated with the i^{th} row and the j^{th} factor
T	The target vector
T_0	The initial temperature, K
T_R	The retention temperature, K
t_M	The dead time, min
t_R	The real retention time, min
t_R	The adjusted retention time, min
V_N^x	The net retention values
V_w	The van der Waals volume
V_{wk}	The van der Waals group volume, cm^3/mole
$[X]$	The independent matrix
$[x]_m$	The concentration of compound x in the mobile phase
$[x]_s$	The concentration of compound x in the stationary phase
$[Y]$	The dependent matrix
$[Z]$	The covariance matrix
$[Z]_N$	The correlation matrix
Z^v	Valence electron

Greek Letters

ν_k	Integer number of group of type k in the molecule
δ^v	The valence delta value
δ_{jk}	The Kronecker Delta
ϵ	The molar absorptivity per unit path length (molar extinction coefficient)
χ	The connectivity index
$[\lambda]$	The diagonal matrix