

CHROM. 13,238

EINIGE MATHEMATISCHE ASPEKTE DER ROHRSCHEIDERKONZEPTION

V. TEKLER* und J. M. TAKÁCS

Ungarisches Forschungs- und Entwicklungsinstitut der Kohlenwasserstoffindustrie, Szt. István krt. 11.,
1055-Budapest (Ungarn)

(Eingegangen am 1. April 1980; geänderte Fassung eingegangen am 4. August 1980)

SUMMARY

Mathematical aspects of the Rohrschneider concept

In this paper the relationships between the retention indices used in the calculation system were examined, relying on Rohrschneider's concept and equation. Our statements were also extended to the McReynolds-system. By means of the revealed relationships, the possibility is given, in addition to the estimations of the individual interactions, for the examinations of the resultant interactions.

EINLEITUNG

In seinem in 1966 erschienenen Artikel zeigte Rohrschneider¹ den Weg zur Vorausberechnung von Retentionsindizes, ausgehend von entsprechenden Daten von Standardsubstanzen. Hierbei wurde zwischen den Indextdifferenzen, ΔI , der Substanzen (polare stationäre Phase-Squalan) ein linearer Zusammenhang angenommen. In einer früheren Arbeit² setzten wir, Rohrschneider entsprechend, einen linearen Zusammenhang zwischen den Indexquotienten voraus³. Die in der Praxis angewandte Methode ist dass man für die unbekanntes Koeffizienten ein lineares Gleichungssystem mit n Variablen aufstellt und das mit den Lösungen dieses Systems weitergerechnet wird. Deshalb war der erste Schritt unserer Untersuchungen, einen Zusammenhang zwischen den Lösungen der linearen Gleichungssysteme vom Rohrschneider-typ und vom Quotiententyp zu bestimmen, wobei einfachheitshalber auf die ausführlichen Beweise verzichtet wurde.

BESCHREIBUNG DES MATHEMATISCHEN MODELLS

Sei $A = \{a_{ij}\}$ eine quadratische reelle Matrix der Ordnung n , und \bar{Y} ein reeller Vektor mit $n + 1$ Elementen, dann gilt für das Gleichungssystem von Rohrschneider:

$$\sum_{i=1}^n (a_{ji} - y_i) x_i = b_j - y_{n+1} \quad 1 \leq j \leq n \quad (1)$$

und für das Gleichungssystem des Quotientenausdruck

$$\sum_{i=1}^n \frac{a_{ji}}{y_i} z_i = \frac{b_j}{y_{n+1}} \quad (2)$$

wobei

i, j und $n =$ Ordinalzahl

$a =$ Retentionsindex von Standardsubstanzen auf der polaren stationären Phase

$b =$ Retentionsindex von untersuchten Substanzen auf der polaren stationären Phase

$x =$ Wurzel des Rohrschneider-Gleichungssystem

$y =$ Retentionsindex auf Squalan

$z =$ Wurzel des Gleichungssystems des Quotientenausdruck

Dabei sind die Elemente der Matrix $\{a_{ij}\}$ die Retentionsindizes gemessen an den verschiedenen stationären Phasen, und die Elemente des Vektors \bar{Y} , die Indizes der Standardsubstanzen, gemessen an Squalan. Auf den Faktor 100 im Nenner wurde dabei verzichtet, da er nur die Grössenordnung des Ergebnisses beeinflusst. Das folgende Gleichungssystem

$$\sum_{i=1}^n a_{ji} x'_i = b_j \quad 1 \leq j \leq n \quad (3)$$

werden wir im folgenden als Basissystem bezeichnen. Um den zwischen dem Gleichungssystem von Rohrschneider und dem Quotienten-Gleichungssystem bestehenden Zusammenhang herauszufinden, suchten wir zunächst nach dem Zusammenhang von die Lösungen mit denen des Basissystems.

Sind x'_i die Lösungen des Basissystems, dann gilt:

$$x'_i = x_i - c_i \quad 1 \leq i \leq n \quad (4)$$

wobei c_i die Lösungen des folgenden, sogenannten Ergänzungssystems, sind

$$\sum_{i=1}^n a_{ji} c_i = -\varrho \quad (4)$$

und

$$-\varrho = y_{n+1} + \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (6)$$

wobei

$\varrho =$ Rohrschneiderische Systemkonstante

Der Zusammenhang zwischen den Lösungen des Quotientensystems und des Basissystems ist trivial:

Sind z_i die Lösungen des Quotientensystems und x'_i die des Basissystems, dann gilt:

$$z_i = \frac{x'_i y_i}{y_{n+1}} \quad 1 \leq i \leq n \quad (7)$$

Wenn wir den obigen Ergebnisse zusammenfassen erhalten wir für den Zusammenhang zwischen den Lösungen des Rohrschneidersystems und des Quotientensystems:

$$z_i = \frac{y_i(x_i - c_i)}{y_{n+1}} \quad 1 \leq i \leq n \quad (8)$$

Auf Grund früherer Untersuchungen³, wo wir das von McReynolds publizierte Material analysierten, stellte sich heraus, dass die Summe der Lösungen des Quotienten-Gleichungssystems einen Wert ergibt, der um 1 schwankt.

Betrachten wir also, welchen Einfluss die Voraussetzung $\sum_1^5 z_i = 1$ auf den Lösungen der verschiedenen Gleichungssysteme ausübt. Sei $\sum_1^5 z_i = 1$, dann stimmen die Lösungen des Basissystems überein mit die der Gleichung von Rohrschneider, das heisst $x'_i = x_i$. Deshalb sind die Gleichung von Rohrschneider und das Basissystem äquivalent. Die Herleitungen wurden, im Hinblick auf die Allgemeinheit, für beliebig viele Variablen n hergestellt.

Rohrschneider¹ formulierte das Problem für fünf Standardsubstanzen, deshalb verwendeten wir bei der Untersuchung der Arbeit von McReynolds auch fünf Standardsubstanzen. Die Gleichung von Rohrschneider bestimmt im 6-dimensionalen Raum eine solche 5-dimensionale Hyperfläche, die den Punkt (0,0,0,0,0) schneidet. Es ist daher offensichtlich, dass die ursprünglichen Messdaten auch auf einer 5-dimensionalen Hyperfläche liegen. Die Rohrschneider-Hyperfläche erhält man aus der Hyperfläche der ursprünglichen Messdaten, indem man auf der Hyperfläche der Messdaten beliebig ein fester Punkt auswählt, und die Koordinaten dieses Punktes von den entsprechenden Koordinaten der anderen Punkte subtrahiert. Das so erhaltene Punkt ist der durch die am Squalan gemessenen Daten bestimmte Punkt. Durch die obige Koordinatentransformation führen wir eine Parallelverschiebung der Hyperfläche der ursprünglichen Messdaten derart durch, dass sie durch den Punkt (0,0,0,0,0) geht. Wie gesagt, haben wir bei der Untersuchung des Systems von McReynolds in unseren früheren Arbeiten bemerkt, dass die Summe der Lösungen des Quotientensystems ≈ 1 beträgt. Wenn diese Näherung gut ist, bedeutet das:

$$\sum_{t=1}^5 x'_t y_t = y_{n+1} \quad (9)$$

Das heisst, der Punkt $(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6)$ liegt auf der von Rohrschneider bestimmten Hyperfläche. Genau dasselbe wird durch der im Verlaufe der algebraischen Untersuchungen gefundene Äquivalenz von Rohrschneider- und Basissystem ausgedrückt.

Der Ausdruck $\sum z_i = 1$ deutet also darauf hin, dass die von Rohrschneider benutzte und die aus den ursprünglichen Messdaten gewonnene Hyperfläche zusammenfallen. Deshalb verschiebten wir mit der obigen Koordinatentransformation die Hyperfläche an sich selbst. Wenn die beiden Hyperflächen nicht zusammenfallen, hat die Hyperfläche der ursprünglichen Messdaten die Form

$$\sum_{t=1}^n a_{jt} x_t + \varrho = b_j \quad (10)$$

wo der j . Punkt der Hyperfläche $(a_{j1}, a_{j2}, a_{j3}, a_{j4}, a_{j5}, a_{j6})$ ist und das Absolutglied, ϱ , übereinstimmt mit dem bei algebraischen Untersuchung benutzten ϱ , dann

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i + \varrho = y_{n+1} \quad (11)$$

und

$$\varrho = y_{n+1} - \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (12)$$

Den Wert ϱ können wir auch als Lösung eines linearen Gleichungssystems bestimmen

$$a_{11}x_1 + \dots + a_{15}x_5 + \varrho = b_1 \quad (13)$$

bis

$$a_{61}x_1 + \dots + a_{65}x_5 + \varrho = b_6 \quad (14)$$

Mit diesem Gleichungssystem sind sämtliche Parameter der Hyperfläche der ursprünglichen Messdaten zu berechnen. Selbstverständlich sind die erhaltenen Resultate nur dann weiter anzuwenden, wenn die Berechnungen auf der Grundlage verhältnismässig genauer Messdaten durchgeführt wurden. In vielen Fällen ist die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate, zur Bestimmung der Parameter der Hyperfläche zweckmässig. Unter der Bedingung konstanter Kolonnentemperatur ist, bei der Arbeit mit denselben Standardsubstanzen, der Wert ϱ charakteristisch für die untersuchte Substanz und ausserdem ist er konstant, und unabhängig von der verwendeten stationären Phase. Im Hinblick auf die, von Rohrschneider auf diesem Fachgebiet geleistete Pionierarbeit und deren hervorragende Ergebnisse, benannten wir den Wert ϱ mit "Rohrschneiderische Systemkonstante".

UNTERSUCHUNGEN

Bei unseren Berechnungen verwendeten wir Daten des Rohrschneider¹ bzw. McReynoldssystems⁴. Aus dem letzten System entnahmen wir als Standardsubstanzen:

Benzol, 2-Pentanon, Nitropropan, Pyridin und 2-Methyl-2-Pentanol und als zu untersuchen Substanz betrachteten wir 1-Butanol. Die, mit der Methode der kleinsten Quadrate, zuerst bestimmten Koeffizienten der Hyperfläche waren die folgenden: $x_1 = 0.0245$; $x_2 = -0.5823$; $x_3 = 0.2245$; $x_4 = 0.0999$; $x_5 = 1.3603$ und $\varrho = -201.1035$. Unter Benutzung der Angaben⁴ des McReynoldssystems untersuchten wir an 217 stationären Phasen den Zusammenhang von Predictingdaten und gemessenen Daten. Die gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I

VERGLEICH DER BEI 120°C AN 217 STATIONÄREN PHASEN GEMESSENEN⁴ UND BERECHNETEN WERTE DES 1-BUTANOLS

Mass der Abweichung	Anzahl der Fälle	Anzahl der Fälle in % zur Gesamtanzahl
0	17*	7.83
0-5	72	33.18
5-10	36	16.59
10-20	11	5.07
20-50	81	37.33

* Fünf stationäre Phasen im Gleichungssystem.

In Tabelle I ist zu sehen, dass es in vielen Fällen bedeutende Abweichungen gibt, dessen Ursache in einer gewissen Ungenauigkeit einiger verwendeten Retentionsangaben zu finden ist. Korrelationsmatrix:

1	1.00					
2	0.97	1.00				
3	0.99	0.99	1.00			
4	0.97	0.97	0.97	1.00		
5	0.96	0.97	0.97	0.97	1.00	
6	0.95	0.95	0.96	0.96	0.99	1.00
1	2	3	4	5	6	

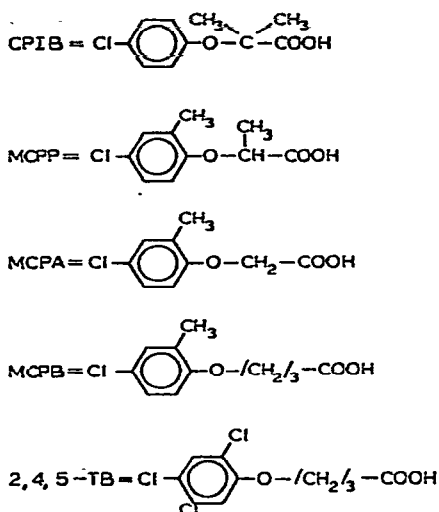
Darin bedeuten die Zahlen 1, . . . , 6 die Standardsubstanzen in der oben gegebenen Reihenfolge.

Auf Grund der Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten stellten wir fest, dass es relativ wenige Punkte gab, die eine kleine Abweichung lieferten. Das wird verständlich, weil schon öfter darauf hingewiesen wurde, dass unter den Daten des McReynoldssystems falsche (d.h. mit grosser Abweichung) Angaben vorhanden sind, die das Verfahren auf Kosten der guten Messdaten bei Bestimmung des kleinsten quadratischen Fehlers in Betracht zieht. Auf Grund von den Ergebnisse früherer Untersuchungen könnten viele solche Punkte aus dem System selektiert worden, wobei die Summe der Lösungen des aus diesen Punkten aufgestellten Quotienten-Gleichungssystems praktisch gleich 1 ist. Nach der Lösung zahlreicher solcher Gleichungssysteme fanden wir die nachfolgenden stationären Phasen als die besten: Nujol⁴, Octoil-S⁴, Span-60⁴, EGA⁴ und OS-138⁴. Die auf 5 Dezimalen gerundeten Lösungen waren die folgenden: $x_1 = -0.50700$; $x_2 = -0.42836$; $x_3 = 0.45072$; $x_4 = 0.41121$; $x_5 = 0.88378$ und $\varrho = 0$. Die praktische Anwendbarkeit der Basisgleichung stellen wir im folgenden am Hand einiger Beispiele, dar. Beim ersten Beispiel berechneten wir, gegründet auf eine Arbeit von Gröbler und Bálics⁵, den Retentionsindex für eine gemischte stationäre Phase (Squalan-PEG-1500, 26:74) bei 100°C. In diesen Fälle benutzten wir die Rohrschneiderkonzeption mit den drei Standardsubstanzen: Benzol, Äthanol und Methyläthylketon. Die Modellsubstanz war 2-Heptanon. In dem gegebenen System waren die Werte des Retentionsindex der Standardsubstanz die folgenden: $I(\text{Benzol}) = 772.3$ Indexeinheit (i.u.); $I(\text{Äthanol}) = 765.8$ i.u.; $I(\text{Methyläthylketon}) = 760.2$ i.u. Die substanzspezifischen Faktoren des 2-Heptanon waren: $s_1 = 1.265$; $s_2 = 0.039$; $s_3 = -0.232$. Die Rohrschneiderkonstante des Systems war 139.058. Der im gegebenen System von Gröbler und Bálics⁵ bestimmte Wert war $I(2\text{-Heptanon}) = 969.2$ i.u. Der durch uns berechnete Wert war

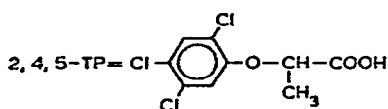
$$772.3s_1 + 765.8s_2 + 760.2s_3 + \varrho = 969.9 \text{ i.u.} \quad (15)$$

Die Übereinstimmung ist als sehr gut zu bezeichnen.

Im folgenden Beispiel stellten wir unter Benutzung einiger Retentionszeitangaben aus der Arbeit von Beer *et al.*⁶, und unter Verwendung der 5 Standardsubstanzen: CPiB-pentafluorobenzyl, MCPp-pentafluorobenzyl, MCPA-pentafluorobenzyl, MCPB-pentafluorobenzyl und 2,4,5-TB-pentafluorobenzyl, wobei



eine Predictingrechnung für die stationäre Phase OV-225 bei 210°C vor. Die Modellsubstanz war in diesem Falle 2,4,5-TP-Pentafluorobenzyl wobei



Die Substanzspezifischen Faktoren des 2,4,5-TP-pentafluorobenzyl waren die folgenden

$s_1 = 2.949$; $s_2 = 5.883$; $s_3 = -0.104$; $s_4 = -1.171$ und $s_5 = 0.327$. Die Rohrschneidersche Systemkonstante, ρ , war -21.169 . Die unter den gegebenen Bedingungen⁶ gemessene Retentionszeit des 2,4,5-TP-pentafluorobenzyl war 9 Minuten und 39 Sekunden. Die Berechnung ergab

$$3'31''s_1 + 4'26''s_2 + 6'19''s_3 + 13'28''s_4 + 32'24''s_5 - 21.169 = 9'32'' \quad (16)$$

Auch in diesem Falle ist das Übereinkommen gut, der Unterschied beträgt 7 Sekunden.

Schliesslich möchten wir ein Beispiel darstellen, wobei die Basisgleichung, weil sie keine an der apolaren stationären Phase gemessenen Werte des Retentionsindex enthält, auch für polare Substanzen zuverlässigere Angaben liefert. Als Beispiel stellen wir die Predictingrechnung des Retentionsindex von 1-Butanol bei 120°C für die stationäre Phase OV-22 vor.

$$\begin{aligned} I_1\text{-Butanol (120°C) OV-22} &= 813s_1 + 818s_2 + 935s_3 + 952s_4 + 823s_5 + \\ &+ \rho = 777.7 \text{ i.u.} \end{aligned} \quad (17)$$

Der gemessene Wert⁴ war 778.0 i.u. d.h. die Abweichung ist minimal. Die substanzspezifischen Faktoren und die Systemkonstante ρ werden in Tabelle II angegeben.

TABELLE II

 1-BUTANOL SUBSTANZSPEZIFISCHE FAKTOREN BEI 120°C UND $q = 0$
Substanzspezifische Faktor

s_1	-0.50700
s_2	-0.42836
s_3	0.45072
s_4	0.41121
s_5	0.88378

Im folgenden stellen wir die Vorherberechnung des Anstiegs der *n*-Alkankurve mit Hilfe der Basisgleichung an der stationären Phase Apolane-87 bei 100°C vor. Die Ausgangsdaten sind in Tabelle III zusammengefasst.

TABELLE III

AUSGANGSDATEN

Temperature (°K)	SE-30	APL	SE-52	DC-550	OV-17	Apolane-87
323.16	0.380	0.418	0.367	0.376	0.368	0.389
358.16	0.310	0.347	0.303	0.311	0.305	0.329
383.16	0.267	0.304	0.264	0.272	0.267	0.293
398.16	0.244	0.280	0.243	0.250	0.246	0.274
433.16	0.197	0.232	0.200	0.207	0.204	0.233
473.16	0.152	0.186	0.158	0.165	0.163	0.195

Die substanzspezifischen Faktoren und die Systemkonstante werden in Tabelle IV angegeben.

TABELLE IV

 SUBSTANZSPEZIFISCHE FAKTOREN (SYSTEMKONSTANTE, q , IST 0.0370)

Substanzspezifische Faktor

s_1	-0.0004
s_2	1.2186
s_3	-0.0287
s_4	-0.3903
s_5	-0.0001

Der gemessene Wert war 0.307 bei 100°C (Apolane-87 stationäre Phase).

$$\text{Die Predictingrechnung ergab } b_{100^\circ\text{C}}^{\text{APOLANE-87}} = 0.284s_1 + 0.320s_2 + 0.279s_3 + 0.287s_4 + 0.281s_5 + 0.037 = 0.307 \quad (18)$$

Mit Hilfe der berechneten Daten stellen wir abschliessend die Zusammenhänge zwischen den Lösungen im Falle der Basis- und Quotientengleichungen vor. Da wir im allgemeinen schreiben können:

$$z_i = \frac{I_M(i) x_i}{I_M(s)} \quad (19)$$

wobei:

i = die Nummer der Standardsubstanz im System;

s = die sich auf die untersuchte Substanz beziehende Bezeichnung;

I_M = der molekulare Indexzusatz, i.u. (ref. 3), sind die Werte der einzelnen

Lösungen z_i , bzw. die Summe der Lösungen z_i , unter Benutzung derangaben aus Tabelle II leicht zu berechnen:

$$z_1 = \frac{162.25 (-0.507)}{146.60} = -0.56112 \quad (20)$$

$$z_2 = \frac{155.79 (-0.42836)}{146.60} = -0.45521 \quad (21)$$

$$z_3 = \frac{162.00 (0.45072)}{146.60} = 0.49807 \quad (22)$$

$$z_4 = \frac{173.68 (0.41121)}{146.60} = 0.48717 \quad (23)$$

$$z_5 = \frac{171.44 (0.88378)}{146.60} = 1.03353 \quad (24)$$

$$\sum_1^5 z_i = 1.002 \quad (25)$$

Aus diesem Ergebnis findet man heraus, dass die Summe der Lösungen in der Tat nahe zu 1 liegt. Das Basisgleichungssystem, dem die Rohrschneiderkonzeption zur Grunde liegt, eröffnet also die Möglichkeit zur Untersuchung der zwischen der untersuchten Substanz und der benutzten stationären Phase bestehenden resultierenden Wechselwirkungen — die ursprüngliche Rohrschneidergleichung ermöglichte die Berechnung der individuellen Wechselwirkungen — womit das Fachgebiet um eine neue Art des Predicting bereichert werden konnte.

DANK

Die Autoren entsprechen Herr Hannes Henkel ihren Dank für die fachgerechte Übersetzung aus.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir, ausgehend von der Rohrschneiderkonzeption und -gleichung, die auf Grund dieses Rechnungssystems zwischen den Retentionsindizes bestehenden Zusammenhänge. Die erhaltenen Ergebnisse wurden auf das McReynoldssche System übertragen. Mit Hilfe der gefundenen Zusammenhänge ist es möglich, ausser der Schätzung der individuellen Wechselwirkungen auch die resultierenden Wechselwirkungen zu untersuchen.

LITERATUR

- 1 L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 22 (1966) 6.
- 2 L. Káplár, C. Szita, J. Takács und G. Tarján, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 115.
- 3 J. Takács, Zs. Szentirmay, E. B. Molnár und D. Králik, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 121.
- 4 O. W. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 685.
- 5 A. Gröblier und G. Bálizs, *J. Chromatogr. Sci.*, 17 (1979) 631.
- 6 J. de Beer, C. van Peteghem und A. Heyndrickx, *J. Chromatogr.*, 157 (1978) 97