Linear free energy relationship and its application in gas chromatography

Abstract

Gas chromatography is the science of separation. It has also been used as a tool for identification, quantitation and determination of some physical constants of the solutes. Both identification and determination of physical constants of the solutes are generally accomplished by their retention data. On the contrary, attempts to predict retention time of a solute from its physical constants are not satisfactory. Thus, the main objective of this study is focused on the prediction of retention times of fatty acid methyl esters (FAMEs) from their thermodynamic constants, especially the energies of transfer from solution to gas, which is linearly correlated to the carbon number of fatty acids. Other objectives are to correlate the physical properties of FAMEs (biodiesel) to their thermodymanic constants with the aid of gas chromatography.

The retention time (t_R) and peak width (w_b) of a solute in a gas chromatogram are generally used for identification and quantification of the compound. Peak width is also used for the measurement of column efficiency or performance. These two most important parameters are correlated to their thermodynamic and physical constants such that they can be accurately predict from the thermodynamic constants without a standard reference.

The retention times of any homologous series can be related to their thermdynamic and physical constants as shown in Eq.(1).

$$\ln \frac{(t_R - t_M)}{t_M} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} \qquad \text{Eq.(1)}$$

where *a, b, c* and *d* are thermodynamically related constants, t_M is retention time of a non-retained gas. T is absolute temperature and *z* is carbon number.

The t_R and $t_R^{'}$ (t_R - t_M) which are widely uses as identification tools can be predicted at any iso-temperatures or temperature programming conditions from the known carbon number (z) or the derived retention index (*I*). On the other hand *z* of any peak in the chromatogram can be determined by rearranging Eq.(1) and it is also used as an identification tool. However, *z* or equivalent chain length (ECL) of a branched or unsaturated compound tends to shift with temperature. Thus, equivalent temperature has been proposed to solve the ambiguity. Eq.(1) is then rearranged to determine the isothermal temperature which is equivalent to temperature-programmed GC. For column of different inside diameter or phase ratio, only the difference between the natural logarithm of the original and the new column phase ratio ($\Delta \ln \beta$) is added to Eq.(1). The new equation (Eq.(2)) can readily be used for

determination of retention time or carbon number. Also, it is worth point out that prediction can be done on the published data from other lab across the world.

$$\ln \frac{(t_R - t_M)}{t_M} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} + \Delta \ln \beta \qquad \text{Eq.(2)}$$

Eq.(1) covers compounds in any homologous series with only one hydrocarbon chain. For compounds with two variable hydrocarbon chains, such as wax or esters of fatty acids and long chain alcohols, Eq.(1) is expanded to Eq.(3).

$$\ln \frac{t_R - t_M}{t_M} = a + b_i z_i + (e + fz_i)z_j + \frac{c}{T} + \frac{d_i z_i}{T} + \frac{(g + hz_i)z_j}{T} \qquad \text{Eq.(3)}$$

where the subscripts i and j signify, respectively, the fatty acid and alcohol moieties, and a- h are thermodynamically related constants.

Eq.(3) is good for predicting the retention times of synthetic and natural waxes. However, the increment in free energies per carbon atom of the acid and alcohol are very close, therefore differentiation of the carbon length between the acid and the alcohol is very difficult.

In determination of gas chromatographic peak width, an entirely different approach from the classical method is proposed in this study.

$$\ln w_f = \ln b_r + \ln k \qquad \text{Eq.(4)}$$

w_f and b_r are defined as width factor and relative rate of band broadening of the solute with respect to the non-retained gas, respectively. All the three variables (k, w_f and b_r) of Eq.(4) are dimensionless parameters. k is thermodynamically related constant, whereas b_r is kinetic energy parameter. The fully expanded form of Eq.(4) (Eq.(5)) can be used to predict peak with of a solute from its carbon number at any temperatures and flow rate ($\overline{F}_{cm}$).

$$\ln w_f = \mathrm{a} + \mathrm{b}z + \frac{\mathrm{c}}{T} + \frac{\mathrm{d}z}{T} + \mathrm{A} + \mathrm{B}\overline{F}_{cm} + \frac{\mathrm{C}}{T} + \frac{\mathrm{D}\overline{F}_{cm}}{T} \qquad \text{Eq.(5)}$$

where A – D are kineticall related column constants.

Good agreements are found between the predicted and experimental peak widths of hydrocarbons and fatty acid methyl esters. Similarly (to the retention time), to predict peak width of a solute eluted from a column of different inside diameter only the difference between the natural logarithm of the original and a new column phase ratios is required and added to Eq.(5).

Similarly, Eq.(1) can be extended to predict vapour pressure and viscosity of the fatty acid methyl esters at different temperatures. However, the last two physical properties are important to biodiesel. Therefore, a continuous method in preparative scale for preparation of fatty acid ethyl ester is reported.

Key words: Biodiesel, enthalpy, entropy, free energy, gas chromatography, microwave, oleic acid, peak width, petroselinic acid, thermodynamic, vapour pressure, viscosity.

ความสัมพันธ์เชิงเส้นของพลังงานอิสระและการประยุกต์ใช้ใน แก๊สโครมาโตกราฟี

บทคัดย่อ

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นศาสตร์ของการแยกสารผสมออกจากกัน แก๊สโครมาโตกราฟียังใช้เป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์เอกลักษณ์ วิเคราะห์ปริมาณสารและหาค่าคงตัวทางกายภาพของสารอีกด้วย ในทางกลับกัน ความพยายามใช้ค่าคงตัวกายภาพในการทำนายเวลาคงค้างสารกลับได้ผลที่ไม่น่าประทับใจ ดังนั้น วัตถุประสงค์หลักของการศึกษานี้จึงมุ่งเน้นในการทำนายเวลาคงค้างกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์จากค่าคงตัวทางอุณหพลศาสตร์ โดยเฉพาะพลังงานการถ่ายเทมวลสารจากสถานะสารละลายไปสู่สถานะแก๊ส ส่วนวัตถุประสงต์อื่นๆ นั้นได้แก่การศึกษาเพื่อโยงสัมพันธ์ระหว่างค่าคงตัวกายภาพของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) กับค่าคงตัวทางอุณหพลศาสตร์ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟเป็นเครื่องมือ

เวลาคงค้างสาร (t_R) และความกว้างของพีค (w_b) มักถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์และวิเคราะห์ปริมาณ ความกว้างของพีคยังเป็นตัววัดประสิทธิภาพและสมรรถนะในการแยกสารของคอลัมน์ วัตถุประสงค์ของการศึกษานี้จึงมุ่งที่จะโยงสัมพันธ์เวลาคงค้างและความกว้างพีคกับคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และทางกายภาพเพื่อใช้ในการทำนายค่าทั้งสองโดยไม่ต้องทำการทดลอง
เวลาคงค้างสารโยงสัมพันธ์กับตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ดังสมการ 1

$$\ln\frac{(t_R - t_M)}{t_M} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} \qquad 1$$

โดย t_M, เป็นเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง $a - d$ เป็นค่าคงตัวทางอุณหพลศาสตร์และกายภาพของคอลัมน์ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ z เป็นจำนวนคาร์บอน

ค่า t_R และ $t_R^{'}$ (t_R- t_M) ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารกันมากสามารถจะทำนายได้อย่างแม่นยำด้วยสมการ 1 ทั้งในสภาวะอุณหภูมิคงที่และสภาวะโปรแกรมอุณหภูมิจากจำนวนคาร์บอนสารหรือดัชนี คงค้าง (I) ซึ่เป็นอนุพันธ์ของจำนวนคาร์บอน ในทางกลับกัน สมการ 1 อาจถูกจัดรูปใหม่เพื่อใช้ในการ คำนวนหาค่าจำนวนคาร์บอนหรือจำนวนคาร์บอนเทียบเท่าเพื่อใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารได้เช่นกัน ทว่าค่าจำนวนคาร์บอนเทียบเท่าของสารที่มีโซ่กิ่งหรือสารไม่อิ่มตัวนั้นมักมีค่าเปลี่ยนแปรไปตามอุณหภูมิ ดังนั้นเพื่อช่วยลดความไม่ แน่นอนในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารลง จึงได้มีการเสนอให้ใช้อุณหภูมิ เทียบเท่า สมการ 1 นี้จึงถูกจัดเรียงรูปใหม่เพื่อใช้หาค่าอุณหภูมิในสภาวะอุณหภูมิคงที่ที่เทียบเท่ากับสภาวะ โปรแกรมอุณหภูมิ ในกรณีที่ต้องการเปลี่ยนคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางแตกต่างจากคอลัมน์เดิมนั้น การคำนวนสามารถทำได้ง่ายๆ โดยเพิ่มผลต่างของค่าล็อกธรรมชาติของอัตราส่วนวัฏภาคของคอลัมน์ เดิมกับคอลัมน์ใหม่เข้าไป ดังสมการ 2 สมการ2 นี้สามารถทำนายเวลาคงค้างสารที่ได้ตีพิมพ์ไว้แล้วจากห้องปฏิบัติการอื่นในอีกซีกโลกหนึ่งได้อย่างแม่นยำ

$$\ln\frac{(t_R - t_M)}{t_M} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} + \Delta\ln\beta \qquad 2$$

สมการ 1 นี้ใช้ได้ดีกับสารในอุกรมฟังก์ชันเดียวกันที่มีโซ่เมทิลีนเพียง 1 โซ่เท่านั้น สารที่มีโซ่ เมทิลีน 2 โซ่ เช่น แวกซ์ ไดกลีเซอไรด์ สฟิงโกลิปิด จำเป็นต้องขยายสมการ 1 ออกเป็น สมการ 3

$$\ln\frac{t_R - t_M}{t_M} = a + b_i z_i + (e + fz_i)z_j + \frac{c}{T} + \frac{d_i z_i}{T} + \frac{(g + hz_i)z_j}{T} \qquad 3$$

โดยตัวห้อย i และ j หมายถึงหมู่กรดและแอลกอฮอล์ ตามลำดับ $a - h$ เป็นค่าคงตัวคอลัมน์

สมการ 3 นี้ทำนายเวลาคงค้างแวกซ์สังเคราะห์และแวกซ์ธรรมชาติได้ดี ทว่า พลังงานอิสระที่ เปลี่ยนแปลงต่อ 1 คาร์บอนของกรดและแอลกอฮอล์นั้นมีค่าใกล้เคียงกันมาก ทำให้การแยกจำนวน คาร์บอนทั้ง 2 ออกจากกันยาก

ในส่วนของการทำนายความกว้าของพีคนั้น การศึกษานี้ได้เสนอแนวทางที่แตกต่างไปจากวิธีการ ดั้งเดิมที่เคยใช้กันมา คือ

$$\ln w_f = \ln b_r + \ln k \qquad 4$$

w_f และ b_r คือ ตัวประกอบความกว้างพีค และการกระจายตัวสัมพัทธ์ระว่างสารตัวอย่างกับสารไม่คงค้าง ตัวแปรทั้งสาม (k, w_f และ b_r) ในสมการ 4 นั้นเป็นตัวแปรไร้มิติ ค่า k นั้นโยงสัมพันธ์กับพลังงานทาง อุณหพลศาสตร์ และ b_r นั้นโยงสัมพันธ์กับพลังงานทางจลนศาสตร์ เมื่อกระจายสมการออกจะได้สมการ 5 ซึ่งใช้เป็นสมการในการคำนวนหาค่าความกว้างพีคที่อุณหภูมิและอัตราไหล ($\overline{F}_{cm}$) ของแก๊สตัวพาต่างๆ ได้

$$\ln w_f = \mathrm{a} + \mathrm{b}z + \frac{\mathrm{c}}{T} + \frac{\mathrm{d}z}{T} + \mathrm{A} + \mathrm{B}\overline{F}_{cm} + \frac{\mathrm{C}}{T} + \frac{\mathrm{D}\overline{F}_{cm}}{T} \qquad 5$$

A – D เป็นค่าคงตัวคอลัมน์ทางจลนศาสตร์

ผลการคำนวณความกว้างพีคของสารไฮโดรคาร์บอนและกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ให้ค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง ในทำนองเดียวกัน หากต้องการคำนวณหาความกว้างพีคจากคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางแตกต่างจากคอลัมน์เดิม การคำนวนสามารถทำได้ง่ายๆ เช่นเดียวกับการคำนวนเวลาคงค้าง โดยเพิ่มผลต่างของค่าล็อกธรรมชาติของอัตราส่วนวัฏภาคของคอลัมน์ เดิมกับคอลัมน์ใหม่เข้าไป

Key words: ไบโอดีเซล, เอนทัลปี, เอนโทรปี, พลังงานอิสระ, แก๊สโครมาโตกราฟี, ไมโครเวฟ, กรดโอเลอิก, ความกว้างของพีค, กรดปิโตรเซลินิก, อุณหพลศาสตร์, ความดันไอ, ความหนืด.

Executive summary

Gas chromatography is the science of separation. It has also been used as a tool for identification, quantitation and determination of some physical constants of the solutes. Both identification and determination of physical constants of the solutes are generally accomplished by their retention data. On the contrary, attempts to predict retention time of a solute from its physical constants are not satisfactory. In this study, thermodynamics has been used as a tool to probe into the interaction between a solute and the stationary phase. Thus, the migration of a solute along the gas chromatographic column becomes predictable. On the revesion, the unknown solute can be tentatively identified from its retention time without a standard refrerence. This would be a big jump in the theory of gas chromatography.

The retention times of any homologous series can be related to their thermdynamic and physical constants as shown in Eq.(1).

$$\ln \frac{(t_R - t_M)}{t_M} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} \qquad \text{Eq.(1)}$$

where *a, b, c* and *d* are thermodynamically related constants, t_M is retention time of a non-retained gas. T is absolute temperature and *z* is carbon number.

The t_R and $t_R^{'}$ (t_R - t_M) which are widely uses as identification tools can be predicted at any iso-temperatures or temperature programming conditions from the known carbon number (z) or the derived retention index (*I*). On the other hand *z* of any peak in the chromatogram can be determined by rearranging Eq.(1) and it is also used as an identification tool. However, *z* or equivalent chain length (ECL) of a branched or unsaturated compound tends to shift with temperature. Thus, equivalent temperature has been proposed to solve the ambiguity. Eq.(1) is then rearranged to determine the isothermal temperature which is equivalent to temperature-programmed GC. For column of different inside diameter or phase ratio, only the difference between the natural logarithm of the original and the new column phase ratio ($\Delta \ln \beta$) is added to Eq.(1). The new equation (Eq.(2)) can readily be used for determination of retention time or carbon number. Also, it is worth point out that prediction can be done on the published data from other lab across the world.

$$\ln \frac{(t_R - t_M)}{t_M} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} + \Delta \ln \beta \qquad \text{Eq.(2)}$$

Eq.(1) covers compounds in any homologous series with only one hydrocarbon chain. For compounds with two variable hydrocarbon chains, such as wax or esters of fatty acids and long chain alcohols, Eq.(1) is expanded to Eq.(3).

$$\ln \frac{t_R - t_M}{t_M} = a + b_i z_i + (e + fz_i) z_j + \frac{c}{T} + \frac{d_i z_i}{T} + \frac{(g + hz_i) z_j}{T} \qquad \text{Eq.(3)}$$

where the subscripts i and j signify, respectively, the fatty acid and alcohol moieties, and a- h are thermodynamically related constants.

Eq.(3) is good for predicting the retention times of synthetic and natural waxes. However, the increment in free energies per carbon atom of the acid and alcohol are very close, therefore differentiation of the carbon length between the acid and the alcohol is very difficult.

In determination of gas chromatographic peak width, an entirely different approach from the classical method is proposed in this study.

$$\ln w_f = \ln b_r + \ln k \qquad \text{Eq.(4)}$$

w_f and b_r are defined as width factor and relative rate of band broadening of the solute with respect to the non-retained gas, respectively. All the three variables (k, w_f and b_r) of Eq.(4) are dimensionless parameters. k is thermodynamically related constant, whereas b_r is kinetic energy parameter. The fully expanded form of Eq.(4) (Eq.(5)) can be used to predict peak with of a solute from its carbon number at any temperatures and flow rate ($\overline{F}_{cm}$).

$$\ln w_f = \mathrm{a} + \mathrm{b}z + \frac{\mathrm{c}}{T} + \frac{\mathrm{d}z}{T} + \mathrm{A} + \mathrm{B}\overline{F}_{cm} + \frac{\mathrm{C}}{T} + \frac{\mathrm{D}\overline{F}_{cm}}{T} \qquad \text{Eq.(5)}$$

where A – D are kineticall related column constants.

Good agreements are found between the predicted and experimental peak widths of hydrocarbons and fatty acid methyl esters. Similarly (to the retention time), to predict peak width of a solute eluted from a column of different inside diameter only the difference between the natural logarithm of the original and a new column phase ratios is required and added to Eq.(5).

Similarly, Eq.(1) can be extended to predict vapour pressure and viscosity of the fatty acid methyl esters at any temperatures. However, the last two physical properties are important to biodiesel. Therefore, a continuous method in preparative scale for preparation of fatty acid ethyl ester is reported.

สัญญลักษณและอักษรย่อ

$\overline{F}_{cm}$	Average linear flow
ΔG^0	Standard free energy of transfer from solution to gas of the solute
ΔG_0	Free energy of transfer from solution to gas of the hypothetical molecule of zero carbon atom or of the functional group
ΔG_{00}	Free energy of transfer from solution to gas of the hypothetical molecule of wax of zero carbon atom of fatty acid and zero carbon atom of alcohol
ΔG_{disp}	Free energy of activation for dispersion
ΔG_{vis}	Free energy of activation for viscous flow
$\Delta G_{vis}(0)$	Free energy of activation for viscous flow in vacuum
δG	Change in free energy of viscous flow per unit p or free energy of transfer from solution to gas
ΔH_{vis}	Enthalpy of activation for viscous flow
$\Delta H_{vis}(0)$	Enthalpy of activation for viscous flow in vacuum
δH_{vis}	Change in enthalpy of viscous flow per unit p or enthalpy of transfer from solution to gas
ΔS_{vis}	Entropy of activation for viscous flow
$\Delta S_{vis}(0)$	Entropy of activation for viscous flow in vacuum
δS	Change in entrolpy of viscous flow per unit p or entropy of transfer from solution to gas
α	Relative retention time
β	Column phase ratio
b_r	Relative rate of band broadening
C_M	Concentration in the mobile phase
C_S	Concentration in the stationary phase
d	Density
DG	Diglyceride
ECL	Equivqlent chain length
ELSD	Evaporative light scattering detector
FFA	Free fatty acid
FID	Flame ionization detector
GC	Gas chromatography
h	Plank's constant
H	Height equivalent to one theoretical plate

HPLC	High performance liquid chromatography
HPSEC	High performance size exclusion chromatography
I	Retebtion index
k	Retention factor
K	Equilibrium constant
MG	Monoglyceride
MW	Molecular weight
n	Mole fraction
N	Plate number
N_{eff}	Effective plate number
N_{real}	Real plate number
N’	Adjusted plate number
N_A	Avogadro’s number
η	Viscosity (kinematic or dynamic)
p	Pressure
R	Universal gas constant
R_f	Retardation factor
T	Absolute temperature
t_M	Retention time of non-retained gas or time of a solute spent in the mobile phase
t_R	Retention time of a solute
t_S	Time of a solute spent in the stationary phase
$t_R^{'}$	Adjusted retebtion time of a solute
TG	Triglyceride
TLC	Thin-layer chromatography
V	Volume fraction
V_M	Volume of the mobile phase
V_S	Volume of the stationary phase
w_b	Width at base
w_M	Peak width at base of a non retained gas
w_f	Width factor
$w_r^{'}$	Adjusted width
z	Number of carbon atom