

기체-액체 크로마토그래피에서 화합물의 머무름 지표의 예측에 관한 연구

車基元* · 李德在†

인하대학교 이과대학 화학과

†인제대학교 중앙연구소

(1993. 6. 7 접수)

Prediction of Retention Indices of Various Compounds in Gas-Liquid Chromatography

Ki-Won Cha* and Duck-Jae Lee†

Dept. of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

†Central Research Institute of Medicine,

College of Medicine, Inje University, Pusan, Korea

(Received June 7, 1993)

요 약. OV-1701 모세관 컬럼과 OV-1 모세관 컬럼을 사용하여 컬럼온도 150, 180, 210°C에서 알칸, 방향족, 알코올, 아민, 케톤, 알데히드 및 고리 화합물의 머무름 지표값을 구하였다. 기능기에 의한 머무름 인자(GRF)와 구조변화에 따른 머무름 인자(SRF)는 기능기가 없는 비교 화합물로부터 계산하였다. f 번째 기능기에 따른 GRF_f 를 구하는 식은 $GRF_f = I_{obs} - (100Z + \sum_{i \neq f} GRF_i + \sum SRF_i)$ 와 같다. 마찬가지로 f 번째의 구조변화에 따른 SRF_f 를 구하는 식은 $SRF_f = I_{obs} - (100Z + \sum_{i \neq f} GRF_i + \sum SRF_i)$ 와 같다. 계산된 머무름 지표값과 측정값과의 차이는 OV-1701 컬럼에서는 ± 2 , OV-1 컬럼에서는 ± 3 이내였다. 또한 온도변화에 따른 기능기와 구조변화에 따른 머무름 인자 Δx_i 와 Δy_i 값을 기능기가 없는 비교 화합물로부터 계산하였다. f 번째 기능기에 따른 GRF_f 를 구하는 식은 $\Delta x_f = \Delta I/^\circ C + \sum_{i \neq f} \Delta x_i + \sum \Delta y_i$ 와 같다. 마찬가지로 f 번째의 구조변화에 따른 SRF_f 를 구하는 식은 $\Delta y_f = \Delta I/^\circ C + \sum_{i \neq f} \Delta x_i + \sum \Delta y_i$ 와 같다. 계산된 Δx_i 값과 측정값과의 오차는 OV-1701 컬럼에는 $\pm 18\%$, OV-1 컬럼에서는 $\pm 17\%$ 였다.

ABSTRACT. The retention indices of branched-chain alkane, benzene ring, alcohol, amine, ketone, aldehyde and cyclic compounds were measured at 150, 180 and 210°C on OV-1701 and OV-1 capillary columns. The group retention factors (GRF) of the substituents and the structure retention factors (SRF) of the molecular structure change are derived from the retention indices of reference compounds and series of homologues. The GRF_f equation of f th substituent is $GRF_f = I_{obs} - (100Z + \sum_{i \neq f} GRF_i + \sum SRF_i)$ and the SRF_f equation of f th molecular structure group is $SRF_f = I_{obs} - (100Z + \sum_{i \neq f} GRF_i + \sum SRF_i)$. The predicted retention indices for those compound were in agreement, within the error of ± 2 and $\pm 3\%$, with the observed values that were obtained using the OV-1701 and OV-1 capillary column, respectively. The Δx_i of the substituents and Δy_i of the molecular structure change according to temperature change are derived from the $\Delta I/^\circ C$ of reference compounds and series of homologues. The Δx_i equation of the f th substituent is $\Delta x_f = \Delta I/^\circ C + \sum_{i \neq f} \Delta x_i + \sum \Delta y_i$ and Δy_i equation of the f th molecular structure group is $\Delta y_f = \Delta I/^\circ C + \sum_{i \neq f} \Delta x_i + \sum \Delta y_i$. The predicted $\Delta I/^\circ C$ for these compounds were in agreement, wi-

이들 값을 모든 화합물에 적용시켜 $\Delta I/^\circ\text{C}$ 값을 계산하여 Table 5에 나타내었다. Table 5를 보면 계산값이 실험치와 차이는 있지만 대체로 일치함을 알 수 있었다. Dimov⁹도 탄화수소 화합물의 머무름 지표와 $\Delta I/^\circ\text{C}$ 를 비교하였을 때 머무름 지표의 차이는 ± 1 이내였고, $\Delta I/^\circ\text{C}$ 의 값은 실험치와 차이가 크게 나타남을 보고하였다. 본 연구에서도 $\Delta I/^\circ\text{C}$ 실험치와의 평균 오차는 OV-1701 컬럼에서 18%, OV-1 컬럼에서 17%로 나타났다. 앞으로 넓은 온도 범위에서 여러번 실험하면 오차는 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

결 론

1. OV-1701 모세관 컬럼과 OV-1 모세관 컬럼을 사용하여 컬럼온도 150, 180, 210 $^\circ\text{C}$ 에서 알칸, 방향족, 알코올, 아민, 케톤, 알데히드 및 고리 화합물에 있어서 머무름 지표값을 구하였다.

2. 화합물의 기능기에 의한 머무름 인자(GRF)는 기능기가 없는 비교 화합물로부터 계산하였으며 또한 화합물의 구조변화에 따른 머무름 인자(SRF)를 구하였다. 즉 f 번째의 기능기에 의한 GRF _{f} 를 구하는 식은 아래와 같다.

$$\text{GRF}_f = I_{\text{obs}} - (100Z + \sum_{i \neq f} \text{GRF}_i + \sum \text{SRF}_i)$$

마찬가지로 f 번째의 구조변화에 따른 SRF _{f} 를 구하는 식은 아래와 같다.

$$\text{SRF}_f = I_{\text{obs}} - (100Z + \sum \text{GRF}_i + \sum_{i \neq f} \text{SRF}_i)$$

예측 머무름 지표값은 $I_p = 100Z + \sum \text{GRF} + \sum \text{SRF}$ 의 식으로 구하였으며 계산된 머무름 지표값과 관측된 값과의 평균 오차는 OV-1701 컬럼에서는 ± 2 ,

OV-1 컬럼에서는 ± 3 이내였다.

3. 온도변화에 따른 머무름 지표의 증가($\Delta I/^\circ\text{C}$)를 기능기에 의한 Δx_i 값과 구조변화에 의한 Δy_i 값으로 계산하였다. 즉 f 번째의 기능기에 의한 Δx_i 값을 구하는 식은 아래와 같다.

$$\Delta x_f = \Delta I/^\circ\text{C} + \sum_{i \neq f} \Delta x_i + \sum \Delta y_i$$

마찬가지로 f 번째의 구조변화에 따른 SRF _{f} 를 구하는 식은 아래와 같다.

$$\Delta y_f = \Delta I/^\circ\text{C} + \sum \Delta x_i + \sum_{i \neq f} \Delta y_i$$

즉 온도변화에 따른 머무름 지표의 증가는 $\Delta I/^\circ\text{C} = \sum \Delta x_i + \sum y_i$ 의 식으로 구하였으며 계산된 $\Delta I/^\circ\text{C}$ 와 관측된 값과의 평균오차는 OV-1701 컬럼에서는 18%, OV-1 컬럼에서는 17% 이내였다.

인 용 문 헌

1. Kovat's, E. *Helv. Chim. Acta.* 1958, 206, 1915.
2. Donnelly, J. R.; Munslow, W. D.; Mitchum, R. K.; Sovocool, G. W. *J. Chromatogr.* 1987, 392, 51.
3. Peng, C. T.; Ding, S. F.; Hua, R. L. *J. Chromatogr.* 1988, 436, 137.
4. Castello, G.; Damato, G. *J. Chromatogr.* 1971, 54, 157.
5. Castello, G.; Berg, M.; Lunardelli, M. *J. Chromatogr.* 1973, 79, 23.
6. Laub, R. J.; Purnell, J. H. *J. Chromatogr.* 1975, 112, 71.
7. Sojak, L.; Krupick, J.; Janak, J. *J. Chromatogr.* 1980, 195, 43.
8. Dagostino, P. A.; Provost, L. R. *J. Chromatogr.* 1988, 436, 399.
9. Dimov, N. *J. Chromatogr.* 1985, 347, 366.

thin the error of $\pm 18\%$ and 17% , with the observed values that were obtained using the OV-1701 and OV-1 capillary column, respectively.

서 론

물질을 기체 크로마토그래피로 분리할 때 그 물질의 정성분석은 시료의 머무름 시간으로 나타낼 수 있다. 즉 표준물질과 분리하고자 하는 시료의 머무름 시간이 같을 때 두 물질이 서로 같음을 추정할 수 있다. 그러나 시료의 머무름 시간은 사용하는 컬럼, 기체의 흐름속도 및 온도에 따라 다르게 나타나기 때문에 표준물질이 없으면 예측하기가 어려운 단점이 있다. 그래서 시료의 구조와 머무름 시간과의 관계를 예측하기 위하여 Kovat's가 제안한 머무름 지표(retention index)를 사용한다¹. 머무름 지표는 분석물의 봉우리와 들 또는 그 이상의 n-paraffin 화합물의 봉우리의 위치를 비교하여 얻을 수 있다. 즉 화학종 X의 머무름 지표는 다음과 같이 정의되고 있다.

$$I = 100Z + 100 \frac{\log V_{(Z)} - \log V_{(Z)}}{\log V_{(Z+1)} - \log V_{(Z)}}$$

여기서 V는 시료의 보정된 머무름 부피로서 컬럼이 가지는 머무름 부피를 뺀 것이다. Z는 탄소수를, $V_{(Z)}$, $V_{(Z+1)}$ 은 탄소수가 Z와 Z+1인 n-paraffin 동족체의 알짜 머무름 부피이다. 그러나 기체 크로마토그램에서 머무름 부피를 구하는 것은 매우 어렵기 때문에 위 식은 아래와 같이 머무름 시간으로 대체하여 사용하고 있다.

$$I = 100Z + 100 \frac{\log t'_{(Z)} - \log t'_{(Z)}}{\log t'_{(Z+1)} - \log t'_{(Z)}}$$

여기서 t' 는 각 화학종의 보정된 머무름 시간으로 공기의 머무름 시간을 뺀 것으로 즉 $t' = t - t_{air}$ 이다. $t'_{(Z)}$, $t'_{(Z+1)}$ 은 탄소수 Z, Z+1인 n-paraffin 동족체의 보정된 머무름 시간이다.

Kovat's의 머무름 지표는 n-paraffin계 화합물에 기능기가 결합되었을 때 치환기 또는 분자구조의 변화에 따른 머무름 지표의 값이 서로 상관관계를 가졌으며 Donnelly의 머무름 지수는 PCDDs(Poly chlorinated dibenzo-p-dioxins) 화합물에서 치환기의 결합에 따른 머무름 지표의 값이 서로 부가적인

관계를 가짐을 잘 보여주고 있다².

치환기나 결합구조에의 차이에 의한 머무름 증가 ΔI 는 측정치에서 탄소수에 의존하는 항을 뺀 식으로 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta I = I_{obs} - 100Z = I_{obs} - I_0$$

여기서 I_{obs} 는 실험에 의한 머무름 지표이며, I_0 는 치환되지 않은 머무름 지표이다. 이 식은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta I = 100 \frac{\log t'_{(Z)} - \log t'_{(Z)}}{\log t'_{(Z+1)} - \log t'_{(Z)}} = \sum GRF_i$$

여기서 $\sum GRF_i$ 는 모든 기능기에 따른 머무름 인자들의 합이며 기능기 i번째의 머무름 인자는 GRF_i (group retention factor)로 표기한다³.

머무름 지표의 예측은 쉽지 않으며, Peng은 $GRF(\Delta I)$ 를 사용하여 머무름 지표값을 예측하였는데 단순한 치환기가 결합되어 있는 경우 $\pm 3\%$ 이내의 오차에서 머무름 지표를 예측하였다. 그러나 기능기에 따른 머무름 인자만 가지고 머무름 지표를 예측하는데는 한계가 있으며, 알칸 화합물의 경우에는 예측값과 측정값과의 차이가 큰 것으로 나타났다³. 그래서 본 연구에서는 기능기가 결합되어 있는 경우 기능기에 따른 GRF 값 뿐만 아니라 구조변화에 따른 머무름 인자 SRF (structure retention factor)값을 계산하여 머무름 지표의 값을 다음 식으로 계산하여 예측하였다.

$$I_p = 100 \cdot Z + \sum GRF_i + \sum SRF_i$$

Castello는 알칸 화합물에서 온도변화에 따른 머무름 지표의 증가는 화합물의 구조에서 각각의 결합 형태에 따른 $\Delta I/^\circ C$ 의 증가로 잘 설명하여 주고 있다⁵. Castello는 요오드화 알칸 화합물들에서 알킬기에 따라 $\Delta I/^\circ C$ 의 차이가 있음을 보고하였으며, 나중에 다시 알칸 화합물에서 $\Delta I/^\circ C$ 가 화합물의 구조와 밀접한 관계가 있음을 밝혀냈다⁵.

본 연구에서는 기능기가 결합되어 있는 경우 기능기에 따른 GRF 값 뿐만 아니라 분자구조의 변화에

따른 SRF값들을 계산하여 기능기와 구조변화에 따른 머무름 지표의 값을 보다 정확히 예측할 수 있도록 하였고, 또한 컬럼의 온도에 따른 머무름 지표의 차이값($\Delta I/^\circ\text{C}$)과 분자구조와의 상관관계로부터 온도변화에 따른 머무름 지표값을 예측할 수 있도록 하였다.

시약 및 실험방법

시약 및 장치. 실험에 사용된 표준시약은 알칸, 방향족, 케톤, 알코올, 아민, 알데히드 및 고리화합물을 사용하였다. 사용된 시약은 주로 Poly Science Corporation 제품으로 기체 크로마토그래피용 표준 물질로 공급되는 것을 구입하여 사용하였으며, 그와 Fluka 제품을 일부 사용하였다. 기체 크로마토그래프는 Varian VISTA 6000을 사용하였다. 컬럼은 중간 정도의 극성을 가지는 OV-1701 fused silica capillary column(ID 0.5 mm×30 ft)과 비극성인 OV-1 fused silica capillary column(ID 0.5 mm×30 ft)을 사용하였으며 운반 기체로는 질소 기체(99.99%)를 사용하였다. 불꽃 이온화 검출기에 사용하는 수소와 공기는 모두 압축 기체를 사용하였다. 머무름 시간을 정확히 측정하기 위하여 Varian 4290 integrator로 0.2초 단위로 신호를 측정하였다. 운반기체의 흐름속도는 2 ml/min으로 하였으며, 분할 비율은 50으로 하였다.

실험방법. 컬럼 온도는 OV-1701 컬럼에서는 150, 180 및 210 $^\circ\text{C}$ 의 세 가지 온도에서, OV-1 컬럼에서는 210 $^\circ\text{C}$ 에서는 시료들의 분리가 어려워 150 $^\circ\text{C}$ 와 180 $^\circ\text{C}$ 에서만 하였으며 일정한 온도에서 측정하기 위하여 컬럼 온도를 맞춘 후 24시간이 지난 후 실험하였다. 시료 주입기 온도는 컬럼 온도보다 10 $^\circ\text{C}$ 높게 하였으며, 검출기 온도는 불꽃 이온화 검출기 및 열전도도 검출기 모두 250 $^\circ\text{C}$ 로 설정하여 사용하였다. 열전도도 검출기의 필라멘트 온도는 300 $^\circ\text{C}$ 로 하여 측정하였다.

열전도도 검출기는 공기의 머무름 시간을 측정하기 위하여 사용하였으며, 그 외의 모든 시료의 머무름 시간은 불꽃 이온화 검출기를 사용하여 측정하였다. 시료의 혼합은 분리가 용이하고 치환기가 같은 화합물을 같은 부피만큼 혼합하여 사용하였으며, 감도

는 최대한 높여 기체 크로마토그래피에 주입되는 시료의 양은 될 수 있는 한 작게 하였다. 시료의 분석은 3회 이상 분석한 후 평균을 내어 Kovat's의 식을 사용하여 머무름 지표의 값을 계산하였다.

결과 및 고찰

머무름 지표의 측정. 실험에 사용된 화합물들의 머무름 시간을 OV-1701 모세관 컬럼과 OV-1 모세관 컬럼을 사용하여 구하였으며 시료에 대한 머무름 지표는 Kovat's식에 의하여 계산하였다. 실험에 사용된 화합물들의 머무름 지표는 Table 1과 같다.

Table 1을 보면 화합물의 머무름 지표값이 OV-1 컬럼보다는 OV-1701 컬럼에서 일반적으로 더 높게 나오는데 컬럼의 극성이 커질수록 머무름 지표의 값이 더 커지는 것을 알 수 있다^{6,7}.

기능기에 따른 GRF 효과와 구조변화에 따른 SRF 효과. 이미 서론에서도 언급한 바와 같이 Kovat's의 식에서 탄소수에 의존하는 항을 뺀 머무름 증가 ΔI 는 기능기에 따른 머무름 지표값의 차이와 구조변화에 따른 머무름 지표값의 차이로 나타낼 수 있으며 다음과 같이 쓸 수 있다⁸.

$$\begin{aligned}\Delta I &= I_{obs} - I_0 \\ &= 100 \frac{\log t'_{(n)} - \log t'_{(n-1)}}{\log t'_{(n+1)} - \log t'_{(n)}} \\ &= \sum GRF_i + \sum SRF_i\end{aligned}$$

위의 식에서 $\sum GRF_i$ 는 모든 기능기를 적용시켰을 때의 머무름 지표의 증가이며, $\sum SRF_i$ 는 모든 구조변화에 따른 머무름 지표의 증가이다. f 번째의 기능기에 따른 머무름 지표의 차이값은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$GRF_f = I_{obs} - (100 Z + \sum_{i \neq f} GRF_i + \sum SRF_i)$$

또한 f 번째의 구조변화에 따른 머무름 지표의 차이값은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$SRF_f = I_{obs} - (100 Z + \sum GRF_i + \sum_{i \neq f} SRF_i)$$

본 연구에서는 모든 화합물의 기능기에 따른 GRF값과 구조변화에 따른 SRF값을 위의 식을 사

Table 1. Retention indices, I of compounds on OV-1701 and OV-1 capillary column

No.	Compound	CN*	OV-1701			OV-1	
			Column temperature			150°C	180°C
			150°C	180°C	210°C	150°C	180°C
1	2-methylbutane	5	464.4	469.2	470.6	483.7	484.8
2	2-methylpentane	6	555.2	558.0	562.2	573.6	575.7
3	3-methylpentane	6	584.0	587.2	594.4	588.4	590.1
4	3-methylhexane	7	678.7	681.2	684.5	679.3	682.3
5	3-methylheptane	8	776.6	778.7	781.0	776.6	778.0
6	2,2-dimethylbutane	6	526.3	533.8	539.4	543.8	547.9
7	2,3-dimethylbutane	6	565.8	570.3	578.9	573.0	579.6
8	2,3-dimethylpentane	7	680.6	682.0	690.2	677.3	684.1
9	2,4-dimethylpentane	7	618.1	622.8	626.1	630.3	634.9
10	2,5-dimethylhexane	8	724.0	728.1	740.9	732.3	734.5
11	2,2,3-trimethylbutane	7	649.2	656.3	644.9	630.3	637.9
12	2,2,4-trimethylpentane	8	690.3	698.1	706.4	697.7	703.1
13	2,3,4-trimethylpentane	8	767.7	773.8	782.8	765.6	771.3
14	2,2,5-trimethylhexane	9	778.4	781.2	784.5	787.5	792.5
15	cyclopentane	5	595.9	603.8	616.2	582.4	591.0
16	methyl cyclopentane	6	658.8	667.5	676.6	648.4	656.3
17	cyclohexane	6	704.5	715.2	729.5	688.3	697.9
18	methyl cyclohexane	7	765.5	773.8	784.6	750.4	759.7
19	ethyl cyclohexane	8	878.0	889.9	902.1	859.7	867.9
20	<i>n</i> -propyl cyclohexane	9	971.5	984.3	995.8	952.3	962.1
21	<i>n</i> -butyl cyclohexane	10	1070.0	1081.8	1094.9	1051.3	1060.9
22	isopropyl cyclohexane	9	967.7	981.0	994.9	946.6	956.3
23	isobutyl cyclohexane	10	1024.7	1036.6	1050.5	1008.9	1019.1
24	<i>t</i> -butyl cyclohexane	10	1035.7	1050.6	1068.5	1014.1	1027.1
25	<i>cis</i> 1,3 dimethyl cyclohexane	8	848.3	859.3	873.8	830.9	839.0
26	<i>trans</i> 1,3 dimethyl cyclohexane	8	815.3	825.8	842.3	802.6	810.8
27	<i>cis</i> 1,2 dimethyl cyclohexane	8	848.2	860.4	874.4	837.6	843.9
28	<i>trans</i> 1,2 dimethyl cyclohexane	8	815.0	828.4	846.4	828.2	834.7
29	<i>trans</i> 1,4 dimethyl cyclohexane	8	817.1	827.9	844.3	802.6	808.0
30	<i>cis</i> 1,4 dimethyl cyclohexane	8	848.0	859.7	874.4	823.4	828.3
31	benzene	6	742.2	753.7	767.1	678.1	688.0
32	toluene	7	848.9	860.9	874.3	777.1	786.9
33	ethylbenzene	8	944.3	955.3	961.5	871.1	880.0
34	<i>n</i> -propylbenzene	9	1035.6	1047.7	1058.6	964.6	973.0
35	<i>n</i> -butylbenzene	10	1136.3	1148.3	1158.9	1062.9	1072.4
36	<i>n</i> -hexylbenzene	12	1333.5	1346.3	1359.1	1260.0	1271.0
37	cumene	9	1004.4	1015.8	1027.8	935.1	942.5
38	pseudocumene	9	1079.3	1091.7	1104.3	1004.2	1013.4
39	indane	9	1139.7	1158.7	1178.4	1050.8	1066.7
40	meistylene	9	1047.3	1060.9	1072.6	976.1	981.3
41	<i>p</i> -cymene	10	1099.9	1110.5	1122.0	1032.1	1039.8
42	1-pentanol	5	831.3	843.6	855.1	730.2	734.7
43	1-hexanol	6	935.0	946.9	959.0	831.9	836.6
44	1-heptanol	7	1043.1	1054.1	1067.8	933.2	939.6
45	1-octanol	8	1153.1	1165.4	1178.1	1034.8	1042.3
46	2-hexanol	6	863.5	876.2	891.2	775.9	778.5

Table 1. (Continued)

No.	Compound	CN ^a	OV-1701			OV-1	
			Column temperature				
			150°C	180°C	210°C	150°C	180°C
47	2-heptanol	7	967.5	983.2	998.4	—	—
48	3-pentanol	5	743.1	755.0	766.3	669.2	676.5
49	3-hexanol	6	856.7	867.5	879.0	774.8	778.5
50	3-heptanol	7	960.0	969.0	981.2	877.9	883.8
51	3-octanol	8	1062.0	1071.6	1083.2	985.4	990.0
52	4-heptanol	7	965.7	975.2	985.8	—	—
53	cyclopentanol	5	918.7	935.8	950.7	822.1	836.0
54	cyclohexanol	6	1028.2	1043.5	1059.7	921.1	937.4
55	cycloheptanol	7	1136.5	1153.5	1169.6	1028.0	1040.2
56	cyclooctanol	8	1247.2	1263.9	1281.6	1131.4	1147.3
57	phenol	6	1133.3	1149.1	1164.2	918.0	922.5
58	<i>o</i> -cresol	7	1224.8	1233.9	1254.0	1014.3	1017.6
59	<i>m</i> -cresol	7	1258.3	1266.1	1279.1	1028.9	1034.5
60	<i>p</i> -cresol	7	1245.9	1264.5	1276.1	1028.6	1033.1
61	benzylalcohol	7	1185.8	1201.6	1217.0	1005.3	1012.3
62	2-pentanone	5	743.1	757.6	763.3	669.2	675.3
63	2-hexanone	6	869.5	879.1	885.7	766.6	772.0
64	2-heptanone	7	971.1	979.2	989.9	870.2	876.5
65	2-octanone	8	1088.4	1093.9	1102.0	971.0	974.2
66	2-nonanone	9	1194.6	1199.6	1205.6	1073.4	1079.8
67	2-decanone	10	1297.0	1305.2	1310.3	1174.9	1178.6
68	2-undecanone	11	1394.3	1403.6	1410.3	1276.9	1280.6
69	2-dodecanone	12	1503.9	1511.7	1513.8	—	1392.9
70	2-tridecanone	13	—	1602.7	1614.3	—	—
71	pentanal	5	747.3	765.7	784.2	664.1	673.5
72	3-methylbutanal	5	713.6	731.7	751.5	636.1	649.6
73	hexanal	6	876.2	890.6	894.1	777.7	787.6
74	heptanal	7	989.8	997.9	1009.5	882.3	888.4
75	octanal	8	1098.2	1106.8	1113.0	984.6	991.9
76	nonanal	9	1202.5	1211.1	1216.1	1087.5	1093.3
77	decanal	10	1297.0	1305.2	1321.7	1163.7	1175.9
78	hendecanal	11	1398.5	1411.3	1421.7	1263.4	1273.1
79	dodecanal	12	1496.5	1511.7	1525.8	—	1371.4
80	2,2-dimethyl propyl amine	5	683.8	694.6	701.6	—	—
81	<i>n</i> -pentylamine	5	754.4	771.6	787.7	715.6	733.7
82	<i>n</i> -hexylamine	6	882.2	895.3	895.6	835.3	834.4
83	<i>n</i> -heptylamine	7	993.3	1003.7	1030.8	928.0	943.2
84	<i>t</i> -octylamine	8	925.2	934.3	938.1	873.6	885.0
85	aniline	6	1089.9	1120.4	1126.8	939.1	952.6
86	<i>n</i> -methylaniline	7	1193.2	1204.4	1226.3	1040.4	1052.2
87	<i>n,n</i> -dimethylaniline	8	1205.0	1220.8	1235.2	1083.9	1094.5
88	2,4-dimethylaniline	8	1310.3	1324.7	1336.3	1145.7	1160.7
89	2,4,6-trimethylaniline	9	—	1420.9	1436.2	1242.2	1261.0

^aCN: Number of carbon atoms.

Table 2. GRF and SRF values

Molecular group and molecular structure	Formula	Symbol	RF(GRF + SRF)	
			OV-1701	OV-1
(A) Alcohols				
1. Primary alcohol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-OH}$	POH	+333 $(0.8(n-4))^2$	+231
2. Secondary alcohol	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1\text{-CH-OH} \end{array}$	SOH	+252	+169
	R = C_2H_5	OE	-5	0
	R = C_3H_7	OP	+8	+6
	R = C_4H_9	OB	+10	+9
	R = C_5H_{11}	PO	+15	+12
3. Cyclic alcohols	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{-OH}$	COH	+324	+238
4. Aromatic alcohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$	BOH	+391	+240
(B) Alkanes				
1. Tertiary carbon	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1\text{-CH-R}_3 \end{array}$	T	-50	-27
	R = C_2H_5	TE	+17	+10
	R = C_3H_7	TP	+10	0
	R = C_4H_9	TB	+10	-7
	T-T ^a	TT	+63	+25
	T-CH ₂ -T	T2	+20	-15
	T-(CH ₂) ₂ -T	T3	+25	-13
	T-(CH ₂) ₂ -T	T3	+25	-13
	T-cyclic ring	TC	+45	+20
	T-CH ₂ -cyclic ring	T1C	+5	-18
	T-CH ₂ -benzene ring	T1B	+1	0
2. Quaternary carbon	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1\text{-CH-R}_3 \\ \\ \text{R}_4 \end{array}$	Q	-70	-65
	R = C_2H_5	QE	-3	+10
	R = C_3H_7	TP	+10	0
	R = C_4H_9	TB	-7	-7
	Q-cyclic ring	QC	+50	+25
	T-Q ^b	TQ	+70	+25
	T-CH ₂ -Q	T1Q	+10	-10
	T-(CH ₂) ₂ -Q	T2Q	-2	-20
	Q-CH ₂ -Q	Q1Q	-20	-2
(C) Cyclick compounds				
cyclopentene ring	C_5H_{10}	CP	+96	+80
cyclohexane ring	C_6H_{12}	CH	+105	+86
cycloheptane ring	C_7H_{14}	CT	+112	+90
cyclooctane ring	C_8H_{16}	CO	+123	+92
(D) Aromatic compounds				
benzene ring	C_6H_6	B	+142	+78
	-CH ₃	BM	+7	0
	-C ₂ H ₅	BE	+2	-8
	-C ₃ H ₇	BP	-7	-14
	-C ₄ H ₉	BB	-7	-16
	-C ₆ H ₁₃	BH	-9	-18

Table 2. (Continued)

Molecular group and molecular structure	Formula	Symbol	RF(GRF+SRF)	
			OV-1701	OV-1
(E) Amine and aniline compounds				
1. Primary aliphatic amine	$C_nH_{2n-1}NH_2$	PNH	164	+226
2. Aromatic amine (Aniline)	$C_6H_5C_nH_{2n-1}NH_2$	BNH	348	+261
(F) Ketone and aldehyde compounds				
1. 2-Ketone	CH_3CO-R	KE	+242	+171
2. Aldehyde	$HCO-R$	AL	+247	+174
	$R=C_6H_{13}$	KH	+29	-
	$R=C_7H_{15}$	KT	+44	-
	$R=C_8H_{17}$	KO	+51	-
	$R=C_9H_{19}$	KN	+53	-
	$R=C_{10}H_{21}$	KD	+54	-
(G) Other effect				
1. Adjacent groups in cyclohexane ring				
<i>cis</i>	CH_3+CH_3	CS	+32	+13
<i>trans</i>	CH_3+CH_3	TS	0	0
2. 1,2, 1,3, 1,4 effects in cyclohexane ring				
1,2	CH_3+CH_3	OR	-22	+7
1,3	CH_3+CH_3	ME	-22	-10
1,4	CH_3+CH_3	PA	-20	-13
3. Adjacent trans groups in cyclohexane ring				
ortho	CH_3+OH	OCO	-15	-4
meta	CH_3+OH	MCO	+18	+11
para	CH_3+OH	PCO	+6	+11

*T: Tertiary carbon, *Q: Quaternary carbon.

용하여 계산하였다. 계산의 편리상 온도의 증가에 따른 항은 무시하고 150°C에서 OV-1701 컬럼과 OV-1 컬럼의 각 화합물의 기능기에 따른 머무름 지표의 차이(GRF)와 구조변화에 따른 머무름 지표의 차이(SRF)를 Table 2에 나타내었다.

즉 알칸 화합물에서 탄소에 메틸기가 3개 결합되어 있을 경우 T(Tertiary)라 표기하고, 탄소에 메틸기가 4개 결합되어 있는 경우 Q(Quaternary)라 하였다. T에 메틸기 대신에 에틸기가 하나 결합되어 있는 경우 TE, 프로필 및 부틸기가 결합되어 있는 경우 각각 TP 및 TB라고 명명하였으며, Q에 메틸기 대신에 에틸기가 결합되어 있는 경우 QE, 프로필 및 부틸기가 결합되어 있는 경우 각각 QP 및 QB라고 명명하였다. 두 개의 T 결합기가 α 위치에 있는 경우 TT라고 하였으며, 두 개의 T 결합기 사이에 CH_2 가 1개 있는 경우 T2, 2개 있는 경우 T3라 하였다.

알코올 화합물도 마찬가지로 방법으로 GRF와

SRF의 값을 구하였는데, 먼저 1차 알코올 화합물에 있어서 OV-1 컬럼을 사용하였을 때 ΔI 의 값이 150°C에서 231으로 거의 일정하나, OV-1701 컬럼에서는 탄소수의 증가에 따라 증가하는 경향이 있어 탄소수에 따른 1차 알코올 화합물은 다음 식과 같이 유도하였다.

$$GRF + SRF = 333 + [0.8(n-4)^2] \quad r=1.00$$

여기서 n 는 탄소수이다.

2차 알코올에 있어서는 히드록실기가 결합되어 있는 탄소에 치환되어 있는 기능기에 따라 차이가 나는데 2차 히드록실기가 결합되어 있는 탄소에 기능기가 모두 메틸기인 경우 SOH라고 정의하였으며, 에틸기가 치환되어 있는 경우 OE, 프로필기는 OP라 하였으며 펜틸기인 경우 PO라 하여 각각의 GRF와 SRF의 값을 구하였다. 시클로 알코올은 COH로, 방향족 알코올은 BOH로 표시하였다.

케톤과 알데히드 화합물의 경우 1차 알코올과 마찬가지로 KE 및 AL로 나타냈다. OV-1701 컬럼에서는 탄소수의 증가에 따라 SRF의 값이 커지나, OV-1 컬럼에서는 케톤 화합물에 있어서 GRF의 값이 171 ± 5 로 탄소수의 증가에 따른 SRF의 값은 변하지 않는 것으로 결과를 얻었다. 알데히드 화합물의 경우는 다른 화합물에 비해 약간의 증가를 보이고 있다. OV-1701 컬럼에 있어서 2-케톤 화합물과 알데히드 화합물은 서로 $GRF + SRF(\Delta I)$ 의 값이 서로 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 즉, 2-케톤화합물의 분자식은 $RCO-CH_3$ 이며 알데히드 화합물의 경우 $R-CO-H$ 로 쓸 수 있는데, 케톤의 치환기 CH_3 가 알데히드화합물에서 H로 치환된 분자구조를 이루고 있다. 케톤과 알데히드화합물에서 치환기 R이 같을 때의 ΔI 의 값의 차이가 일정함을 알 수 있다. 기능기 R의 탄소수가 9 이상에서는 탄소수의 증가에 따른 ΔI 의 증가는 나타나지 않는다. 위의 서술한 방법으로 실험에 사용한 모든 기능기의 GRF의 값과 구조변화의 SRF의 값을 구하면 Table 2와 같은 자료를 얻을 수 있다.

Table 2로부터 알칸과 고리, 방향족, 아민과 아닐린 및 케톤과 알데히드의 각각의 기능기에 의한 GRF 값과 구조변화에 따른 SRF 값을 구하였는데, 고리 화합물의 경우 OV-1 컬럼에서는 탄소수의 증가와는 상관없이 거의 일정하나 OV-1701 컬럼에서는 탄소수의 증가에 따라 SRFs의 값도 증가하였다. 각각의 GRF와 SRF에 따른 항목들을 모두 기호를 사용하여 나타냈으며, 화합물에 있어서 모든 치환 요소들을 적용시키면 머무름 지표값을 쉽게 계산할 수 있을 것이다. 즉 머무름 지표 식은 아래와 같은 표기된다.

$$I_p = 100Z + \Delta I \\ = 100Z + \sum GRF_i + \sum SRF_i$$

위의 식을 사용하여 실험에 사용한 모든 화합물에 대해 머무름 지표값을 계산하였는데 39번 인단의 경우 OV-1701 컬럼에 있어서 화합물의 분자구조가 벤젠에 시클로펜탄이 결합되어 있는 구조식을 가지므로 인단의 ΔI 의 값은 OV-1701 컬럼에서 벤젠에 해당하는 $B(+142)$ 와 시클로펜탄에 해당하는 $CP(+96)$ 를 더한 값 즉 $+238(\sum GRF_i + \sum SRF_i)$ 이 되고, OV-1 컬럼에서는 $(B+CP)$ 의 값이 160이 된다.

이때의 OV-1701 컬럼에서의 인단의 예측되는 머무름 지표값은 다음과 같이 계산된다.

즉 $150^\circ C$, OV-1701 컬럼에서의 인단이 머무름 예측값 I_p 는

$$I_p = 100Z + \Delta I \\ = 100Z + (\sum GRF_i + \sum SRF_i) \\ = 100 \times 9 + (B + CP) \\ = 900 + (142 + 96) \\ = 1138$$

그러므로 인단의 $150^\circ C$, OV-1701 컬럼에서의 머무름 지표의 예측값 I_p 는 1138로서 실험치 1140에 대해 약 -2의 오차를 나타내었으며, OV-1 컬럼에 있어서의 머무름 지표의 예측값 I_p 는 1060으로서 실험치에 대해 -9의 오차를 나타내었다. 24번 *t*-부틸시클로hex산의 경우 GRF_i와 SRF_i를 모두 기호로 나타내면 CH, Q, QC, CA로서 OV-1701 컬럼에서는 각각의 값은 +105, -70, +50, -34로서 $GRF_i + SRF_i(\Delta I)$ 의 값은 +51이고, 탄소수가 10이므로 머무름 지표의 예측값 I_p 는 1051으로서 실험치 1036보다 15 크게 나타났다. 같은 방법으로 모든 화합물에 대해 적용하여 구한 머무름 지표의 예측값을 구하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3을 보면 OV-1701 컬럼에 있어서 알칸, 시클로hex산, 벤젠계 화합물의 경우 머무름 지표의 예측값이 ± 2 의 차이를 나타내는데, 머무름 지표를 정확히 예측할 수가 있었다. OV-1 컬럼에서도 마찬가지로 알칸화합물의 경우 머무름 지표의 예측값이 실험치와 ± 2 의 차이를 나타내며, 시클로hex산계 화합물의 경우 ± 3 , 벤젠계 화합물의 경우 ± 2 의 오차만 나타냈으며 모든 화합물을 대상으로 OV-1701 컬럼에서는 ± 2 의 오차내에서 머무름 지표값을 예측할 수가 있으며, OV-1 컬럼에서는 ± 3 이내의 오차로 머무름 지표값을 예측할 수가 있었다.

기능기에 따른 ΔI 의 효과와 구조변화에 따른 ΔI 의 효과. 온도변화에 따른 머무름 지표의 증가 ($\Delta I/^\circ C$)를 화합물의 기능기와 구조 변화에 따른 효과를 알아보려고 한다. 온도변화에 비례하는 경우 머무름 지표는 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$I = I_0 + A \cdot T$$

Table 3. Calculated retention indices I_p of compounds on OV-1701 and OV-1 capillary column at 150°C

No.	CN	GRF+SGF	OV-1701		OV-1	
			I_p	Diff.	I_p	Diff.
1	5	T+TE	467	-3	483	+1
2	6	T+TP	560	-5	573	+1
3	6	T+TE+TE	584	0	593	-5
4	7	T+TE+TP	677	+2	683	-4
5	8	T+TE+TB	777	0	776	+1
6	6	Q+QE	527	-1	545	-1
7	6	T+T+TT	563	+3	571	+2
8	7	T+T+TT+TE	680	+1	681	-4
9	7	T+T+T2	620	-2	631	-1
10	8	T+T+T3	725	-1	733	-1
11	7	Q+T+TQ	650	-1	633	-3
12	8	Q+T+T1Q	690	0	698	0
13	8	T+T+T+TT+TT	776	+8	769	-3
14	9	Q+T+T2Q	778	0	788	0
15	5	CP	596	0	580	+2
16	6	CP+CA	662	-3	647	+1
17	6	CH	705	0	686	+2
18	7	CH+CA	771	-5	753	-3
19	8	CH+CA	871	+7	853	+7
20	9	CH+CA	971	+1	953	-1
21	10	CH+CA	1071	-1	1053	-2
22	9	CH+CA+T+TC	966	+2	946	+1
23	10	CH+CA+T+T1C	1026	-1	1008	+1
24	10	CH+CA+Q+QC	1051	-15	1013	+1
25	8	CH+CA+CA+CS+ME	847	+1	823	+8
26	8	CH+CA+CA+TS+ME	815	0	810	-7
27	8	CH+CA+CA+CS+OR	847	+1	840	-2
28	8	CH+CA+CA+TS+OR	815	0	827	+1
29	8	CH+CA+CA+TS+PA	817	0	807	-4
30	8	CH+CA+CA+CS+PA	849	-1	820	+3
31	6	B	742	0	678	0
32	7	B+BM	849	0	778	-1
33	8	B+BE	944	0	870	+1
34	9	B+BP	1035	+1	964	+1
35	10	B+BB	1135	+1	1062	+1
36	12	B+BH	1333	0	1260	0
37	9	B+BP+T+T1B	986	+18	937	-2
39	9	B+CP	1138	+2	1058	-7
41	10	B+BM+BP+T+T1B+PA	1073	+27	1024	+8
42	5	POH	833	-2	731	-1
43	6	POH	933	+2	831	+2
44	7	POH	1033	+10	931	+2
45	8	POH	1133	+20	1031	+4
46	6	SOH+PO	867	-3	781	-5
47	7	SOH+PO	967	+1	-	-
48	5	SOH+OE+OE	742	+1	669	0
49	6	SOH+OE+OP	855	+2	775	0

Table 3. (Continued)

No.	CN	GRF+SGF	OV-1701		OV-1	
			I_p	Diff.	I_p	Diff.
50	7	SOH+OE+OB	957	+3	878	0
51	8	SOH+OE+PO	1062	0	981	+4
52	7	SOH+OP+OP	968	-2	-	-
53	5	CP+COH	920	-1	818	+4
54	6	CH+COH	1029	-1	924	-3
55	7	CT+COH	1136	+1	1028	0
56	8	CO+COH	1247	0	1130	1
57	6	B+BOH	1133	0	918	0
58	7	B+BOH+BM+OCO	1225	0	1014	0
59	7	B+BOH+BM+MCO	1258	0	1029	0
60	7	B+BOH+BM+PCO	1246	0	1029	0
61	7	B+POH	1175	+11	1009	-4
62	5	KE	742	+1	671	+2
63	6	KE+KP-	870	0	771	-4
64	7	KE+KH	971	0	871	-1
65	8	KE+KT	1086	+2	971	0
66	9	KE+KO	1193	+2	1071	+2
67	10	KE+KN	1295	+2	1171	+4
68	11	KE+KD	1396	-2	1271	+6
69	12	KE+KD	1496	+8	-	-
70	13	KE+KD	1596	-	-	-
71	5	AL	747	0	674	-10
72	5	AL+T+TE	714	0	657	-21
73	6	AL+KH	876	0	774	+4
74	7	AL+KT	991	-1	874	+8
75	8	AL+KO	1098	0	974	+11
76	9	AL+KN	1200	+3	1074	+14
77	10	AL+KD	1301	-4	1174	-10
78	11	AL+KD	1401	-3	1274	-11
79	12	AL+KD	1501	-4	-	-
80	5	PNH+Q	684	0	-	-
81	5	PNH	754	0	726	-10
82	6	PNH	872	+10	826	+9
83	7	PNH	990	+3	926	+2
84	8	PNH+Q+Q+Q1Q	948	-23	894	-20
85	6	B+BNH	1090	0	939	0
86	7	B+BNH	1190	+3	1039	+1

$$= I_0 + \frac{dI}{dT} T$$

여기서 I_0 는 컬럼의 온도 $T=(^{\circ}\text{C})$ 일 때의 머무름 지표값이며, A 는 컬럼 온도에 따른 기울기값으로 온도변화에 따른 머무름 지표의 증가($\Delta I/^{\circ}\text{C}$)에 해당된다.

기능기에 따른 $\Delta I/^{\circ}\text{C}$ 를 Δxi 라고 정의하고, 화합물의 구조변화에 따른 $\Delta I/^{\circ}\text{C}$ 를 Δyi 라고 정의하면 머무름 지표식은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$I = I_{150} + (\sum \Delta xi + \sum \Delta yi)(T - 150)$$

여기서 T 는 컬럼의 온도이다. 위의 식은 온도변화에 따른 머무름 지표의 증가($\Delta I/^{\circ}\text{C}$)를 모든 기능

Table 4. Δx_i and Δy_i values

Molecular group and structure	Formula	Symbol	$\Delta I/^\circ\text{C}$	
			OV-1701	OV-1
(A) Alcohols				
1. Primary alcohol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-OH}$	POH	+0.41	+0.19
2. Secondary alcohol	$\text{R}_1\text{-CH-OH}$	SOH	+0.39	+0.16
3. Cyclic alcohol	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{-OH} \end{array}$	COH	+0.17	+0.17
4. Aromatic alcohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$	BOH	+0.12	+0.12
(B) Alkanes				
1. Tertiary carbon	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1\text{-CH-R}_3 \end{array}$	T ^a	+0.10	+0.04
	$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$	TE	+0.02	+0.01
	$\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$	TP	+0.02	+0.03
	$\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$	TB	+0.02	+0.05
	T-T	TT	+0.01	+0.12
2. Quaternary carbon	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1\text{-CH-R}_3 \\ \\ \text{R}_4 \end{array}$	Q ^a	+0.14	+0.10
	$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$	QE	+0.04	+0.04
	T-Q	TQ	+0.02	+0.12
(C) Cyclic compounds				
cyclopentane ring	C_5H_{10}	CP	+0.32	+0.28
cyclohexane ring	C_6H_{12}	CH	+0.38	+0.31
cycloheptane ring	C_7H_{14}	CT	+0.39	+0.31
cyclooctane ring	C_8H_{16}	CO	+0.41	-0.06
(D) Aromatic compound				
benzene ring	C_6H_6	B	+0.39	+0.33
(E) Amine and aniline compounds				
1. Primary aliphatic amine	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{-NH}_2$	PNH	+0.36	+0.44
2. Aromatic amine (aniline)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_{2n-1}\text{-NH}_2$	BNH	+0.20	+0.10
(F) Ketone and aldehyde compounds				
1. 2-Ketone	$\text{CH}_3\text{CO-R}$	KE	+0.26	+0.16
2. Aldehyde	HCO-R	AL	+0.41	+0.30
(G) Other effect				
1. Adjacent trans groups in cyclohexane ring	CH_3+CH_3	OC	+0.04	+0.01
2. 1,2, 1,3, 1,4 effects in cyclohexane ring				
1,2	CH_3+CH_3	OR	+0.08	-0.11
1,3	CH_3+CH_3	ME	+0.04	-0.04
1,4	CH_3+CH_3	PA	+0.04	-0.15
3. ortho, meta, para effects in benzene ring				
ortho	CH_3+OH	OCO	-0.03	-0.06
meta	CH_3OH	MCO	-0.17	+0.02
para	CH_3+OH	PCO	-0.01	-0.02

^aT: Tertiary carbon, ^aQ: Quaternary carbon.

기에 적용시킨 것으로서 f 번째의 치환기에 따른 Δx 의 차이값을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta x_f = \Delta I/^\circ\text{C} + \sum_{i \neq f} \Delta x_i + \sum \Delta y_i$$

마찬가지로 f 번째의 구조변화에 따른 Δy 의 차이값은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta y_f = \Delta I/^\circ\text{C} + \sum \Delta x_i + \sum_{i \neq f} \Delta y_i$$

각 화합물의 $\Delta I/^\circ\text{C}$ 를 앞에서 서술한 GRF와 SRF를 구하는 것과 같은 방법으로 화합물의 기능기나 구조변화에 따른 Δx_i 와 Δy_i 를 위의 식을 이용하여 구하였다. 화합물의 기능기나 구조변화에 따른 Δx_i 의 기호는 GRF와 SRF에 사용하였던 기호를 사용하였다.

모든 기능기와 구조변화에 따른 Δx_i 값과 Δy_i 값을 위의 식을 사용하여 구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 5. $I/^\circ\text{C}$ of the various compounds by means of the additive terms reported in Table 4 at 150°C

No.	CN	$I/^\circ\text{C}$	OV-1701		OV-1	
			Calc.	Diff.	Calc.	Diff.*
1	5	T+TE	0.12	0.00	0.05	-0.02
2	6	T+TP	0.12	0.00	0.07	-0.00
3	6	T+TE+TE	0.14	+0.03	0.06	+0.01
4	7	T+TE+TP	0.14	-0.04	0.08	+0.02
5	8	T+TE+TB	0.14	-0.07	0.10	-0.07
6	6	Q+QE	0.18	+0.04	0.14	-0.01
7	6	T+T+TT	0.21	+0.01	0.20	+0.03
8	7	T+T+TT+TE	0.23	-0.08	0.21	+0.02
9	7	T+T	0.20	-0.07	0.08	+0.09
10	8	T+T	0.20	-0.08	0.08	+0.02
11	7	Q+T+TQ	0.26	+0.01	0.26	+0.01
12	8	Q+T	0.24	+0.03	0.14	+0.03
13	8	T+T+T+TT+TT	0.32	-0.07	0.36	-0.19
14	9	Q+T	0.24	-0.12	0.14	+0.03
15	5	CP	0.32	+0.01	0.28	+0.02
16	6	CP	0.32	-0.02	0.28	-0.01
17	6	CH	0.38	+0.04	0.31	+0.23
18	7	CH	0.38	-0.06	0.31	+0.23
19	8	CH	0.38	+0.02	0.31	-0.04
20	9	CH	0.38	+0.02	0.31	+0.02
21	10	CH	0.38	+0.04	0.31	+0.02
22	9	CH+T	0.48	-0.03	0.35	-0.05
23	10	CH+T	0.48	-0.05	0.35	-0.02
24	10	CH+Q	0.52	+0.03	0.41	+0.02
25	8	CH+ME	0.42	+0.01	0.27	-0.00
26	8	CH+TS+ME	0.42	+0.01	0.28	-0.01
27	8	CH+OR	0.46	-0.03	0.20	+0.00
28	8	CH+TS+OR	0.46	-0.03	0.21	+0.02
29	8	CH+TS+PA	0.42	+0.01	0.17	-0.00
30	8	CH+PA	0.42	+0.01	0.16	+0.01
31	6	B	0.39	+0.03	0.33	+0.00
32	7	B	0.39	+0.03	0.33	+0.00
33	8	B	0.39	-0.09	0.33	-0.03
34	9	B	0.39	-0.01	0.33	-0.06
35	10	B	0.39	-0.01	0.33	-0.03
36	12	B	0.39	+0.04	0.33	+0.04

Table 5. (Continued)

No.	CN	I/°C	OV-1701		OV-1	
			Calc.	Diff.	Calc.	Diff.*
37	9	B+T	0.49	-0.09	0.37	-0.10
39	9	B+CP	0.71	-0.08	0.61	-0.08
41	10	B+T+PA	0.53	-0.16	0.22	+0.05
42	5	POH	0.41	-0.01	0.19	-0.02
43	6	POH	0.41	-0.01	0.19	-0.02
44	7	POH	0.41	+0.01	0.19	+0.04
45	8	POH	0.41	+0.01	0.19	+0.04
46	6	SOH	0.39	+0.06	0.16	-0.06
47	7	SOH	0.39	+0.11	0.00	-
48	5	SOH	0.39	-0.01	0.16	+0.11
49	6	SOH	0.39	-0.02	0.16	-0.03
50	7	SOH	0.39	-0.04	0.16	+0.04
51	8	SOH	0.39	-0.04	0.16	+0.01
52	7	SOH	0.39	-0.06	0.00	-
53	5	CP+COH	0.49	+0.04	0.45	+0.02
54	6	CH+COH	0.55	-0.02	0.48	-0.05
55	7	CT+COH	0.56	-0.01	0.48	-0.08
56	8	CO+COH	0.58	+0.00	0.11	+0.42
57	6	B+BOH	0.51	+0.01	0.17	-0.00
58	7	B+BOH+OCO	0.48	+0.00	0.11	+0.02
59	7	B+BOH+MCO	0.34	+0.01	0.19	+0.01
60	7	B+BOH+PCO	0.50	+0.00	0.15	-0.02
61	7	B+BOH	0.51	+0.01	0.17	+0.06
62	5	KE	0.26	+0.07	0.16	+0.04
63	6	KE	0.26	+0.01	0.16	+0.01
64	7	KE	0.26	+0.06	0.16	+0.07
65	8	KE	0.26	-0.03	0.16	-0.06
66	9	KE	0.26	-0.08	0.16	+0.07
67	10	KE	0.26	-0.04	0.16	-0.03
68	11	KE	0.26	+0.01	0.16	-0.03
69	12	KE	0.26	-0.09	0.000	-
71	5	AL	0.41	+0.21	0.30	+0.03
72	5	AL+T	0.51	+0.13	0.34	+0.13
73	6	AL	0.41	-0.11	0.30	+0.03
74	7	AL	0.41	-0.08	0.30	-0.10
75	8	AL	0.41	-0.16	0.30	-0.07
76	9	AL	0.41	-0.19	0.30	-0.13
77	10	AL	0.41	+0.01	0.30	+0.10
78	11	AL	0.41	-0.02	0.30	+0.00
79	12	AL	0.41	+0.07	0.30	-
80	5	PNH+Q	0.50	-0.20	0.54	-
81	5	PNH	0.36	+0.21	0.44	+0.16
82	6	PNH	0.36	-0.13	0.44	-0.17
83	7	PNH	0.36	+0.27	0.44	+0.06
84	8	PNH+Q+Q	0.64	-0.42	0.64	-0.27
85	6	B+BNH	0.59	+0.03	0.43	+0.04
86	7	B+BNH	0.59	-0.04	0.43	+0.03