

Prediction of High Performance Liquid Chromatography Retention Time for Some Organic Compounds Based on *Ab initio* QSPR Study

Hirjani^{1*}, Harno Dwi Pranowo², Mudasir²

¹Department of Agricultural Engineering, Faculty of Food and Agricultural Technology, University of Mataram, Lombok 83125, Indonesia

²Department of Chemistry, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta 55281, Indonesia

*Corresponding author. E-mail addresses: hirjani@unram.ac.id

Received December 20, 2017; Accepted January 12, 2018

ABSTRACT

Analysis of the quantitative relationship between structure and characteristics of 18 polyaromatic hydrocarbons has been done by quantum *Ab initio* Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) study at *Hartree Fock* level of theory. Moment dipole was used as the quantum chemical descriptors, whereas molecular weight and number of rings were applied for constitutional descriptor and the valence connectivity index as steric descriptors. The compound's electronic structure was studied by molecular modeling and retention time (t_R) data was obtained from literature. Multi-linear regression analysis has been performed by randomly splitting the initial data set into on fitting data set and a test data set. The best result provided by QSPR analysis is the following model equation:

$$\log t_R = 1.276 + 0.016MW + 0.323Rc - 0.423\chi^1 - 0.147\chi^2 \text{ with } n = 18 \text{ } r = 0.917 \text{ } r^2 = 0.841 \\ SE = 0.182 \text{ } F_{\text{calc}}/F_{\text{table}} = 5.408.$$

The retention times of PAH compounds with two and three rings were successfully predicted by QSPR models.

Keywords: QSPR, Retention Times, PAH compounds, *Ab initio*

ABSTRAK

Telah dilakukan analisis waktu retensi kromatografi pada suhu ruangan menggunakan perhitungan metode *Ab initio* pada tingkatan teori *Hartree Fock*. Deskriptor kimia kuantum yang digunakan adalah momen dipol, deskriptor konstitusional berupa berat molekul dan jumlah cincin. Data perhitungan struktur elektronik senyawa diperoleh setelah prosedur optimasi geometri dengan sedangkan data waktu retensi (t_R) diperoleh dari literatur. Analisis dilakukan terhadap data awal yang dipisahkan secara acak menjadi data *fitting* dan data uji dengan metode regresi multiliner. Hasil analisis QSPR memberikan model persamaan terbaik adalah:

$$\log t_R = 1,276 + 0,016MW + 0,323Rc - 0,423\chi^1 - 0,147\chi^2 \text{ dengan } n = 18 \text{ } r = 0,917 \text{ } r^2 = 0,841 \\ SE = 0,182 \text{ } F_{\text{hitung}}/F_{\text{tabel}} = 5,408.$$

Model QSPR yang diperoleh dapat memprediksi waktu retensi senyawa PAH dengan cincin dua dan tiga.

Kata kunci: QSPR, Waktu Retensi, Senyawa PAH, *Ab initio*

PENDAHULUAN

Poliaromatik hidrokarbon (PAH) merupakan salah satu kontaminan lingkungan yang berbahaya, dikarenakan sifatnya yang beracun, tahan lama, dan karsinogenik, maka sumber dan distribusi PAH dalam suatu wilayah telah menjadi perhatian utama dalam penelitian, baik di wilayah perairan, tanah maupun udara. Analisis senyawa PAH melibatkan sejumlah komponen asing yang dapat mengganggu dalam analisis, sehingga komponen pengganggu tersebut perlu dihilangkan sebelum senyawa diidentifikasi. Di antara berbagai teknik pemisahan yang tersedia,

kromatografi merupakan metode pemisahan yang sering digunakan dan luas dalam aplikasinya. Teknologi analisis dengan kromatografi banyak digunakan untuk menganalisis senyawa organik, salah satunya adalah pemisahan dengan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi atau *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Prinsip kerja HPLC adalah molekul yang berbeda akan tertahan pada waktu yang berbeda dalam kolom kromatografi sesuai dengan polaritas struktur molekulnya.

Analisis dengan HPLC ini mempunyai beberapa kelebihan seperti mudah dioperasikan dan mempunyai kapasitas pemisahan yang tinggi sehingga metode

analisis ini dijadikan sebagai preferensi dalam hal identifikasi molekul senyawa organik. Selain itu untuk mendeteksi senyawa PAH lebih banyak dilakukan dengan menggunakan instrumen HPLC dibandingkan dengan kromatografi. Di samping kelebihan yang ada, HPLC juga memiliki kelemahan yakni sering mengalami kesulitan dalam mengidentifikasi dengan tepat seluruh puncak kromatogram pada pemisahan. Hal ini terjadi terutama untuk kromatogram senyawa PAH yang puncaknya saling tumpang tindih satu dengan lainnya sehingga memungkinkan hasil keseluruhannya berupa kekeliruan identifikasi molekul.

QSPR (*Quantitative Structure-Property Relationship*) adalah salah satu aplikasi dari kimia komputasi yang digunakan sebagai solusi memprediksi puncak kromatogram dari HPLC. Metode QSPR banyak digunakan dalam mengembangkan sebuah model untuk input waktu retensi dari berbagai senyawa hidrokarbon dalam kolom kromatografi (5-16). Hasil penelitian yang dilakukan tersebut menunjukkan adanya korelasi yang baik antara hasil prediksi QSPR dengan waktu retensi eksperimen. Prediksi hubungan kuantitatif antara struktur molekul dan sifat fisikokimia untuk memprediksi waktu retensi telah banyak dilakukan. Akan tetapi, penelitian mengenai prediksi struktur molekul dengan waktu retensi pada kromatografi cair dengan metode kimia komputasi *ab initio* masih jarang ditemukan. *Ab initio* merupakan salah satu metode yang memberikan hasil perhitungan yang lebih akurat dibandingkan hasil perhitungan metode lainnya seperti semiempirik. Kenyataan keakuratan *Ab initio* dibandingkan semiempirik terlihat jelas saat melakukan perhitungan pada atom atau molekul yang bermuatan. Berdasarkan uraian tersebut, maka akan dilakukan penelitian kajian QSPR untuk memprediksi waktu retensi kromatografi cair kinerja tinggi beberapa senyawa PAH. Penelitian ini bertujuan untuk mencari model persamaan QSPR dari 18 senyawa PAH dengan menggunakan metode kimia komputasi *ab initio*.

BAHAN DAN METODE

Peralatan

Dalam penelitian ini digunakan peralatan komputer dengan processor Intel® *core™ 2 quad CPU Q670*, memori 4GB, hardisk 160 GB, dengan sistem operasi linux openSUSE. Perangkat lunak (*Software*) kimia komputasi yang digunakan dalam adalah *Gaussview 03 for windows*, *Gaussian 03 under linux*, *Gabedit 2.4.3*, *Modeslab 1.5*, *Chemcraft 1.6 built 356*, dan *SPSS 16.00 for Windows*.

Objek Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah data struktur molekul dari eksperimen waktu retensi HPLC yang berasal dari literatur [17].

Perhitungan Deskriptor-deskriptor

Optimasi struktur senyawa menggunakan metode *Ab-initio Hartree-Fock* dengan basis set terpilih 6-31G. Optimasi dilakukan dengan terlebih dahulu menggambar struktur dari masing-masing senyawa PAH dalam bentuk 3D dengan menggunakan program *gaussview*. Gambar yang dihasilkan dengan program *gaussview* tersebut berupa "text file" yang memiliki ekstensi gif (*gaussian job file*) dan sesuai untuk gaussian dengan sistem operasi windows. Oleh karena komputasi (running) dilakukan dengan gaussian untuk linux maka file tersebut harus diubah terlebih dahulu. Pengubahan input file ini dilakukan dengan program *gabedit* yang dapat mengubah ekstensi file dari gif menjadi .com. Kemudian file .com ini dihitung menggunakan metode yang telah dipilih. Setelah itu dilakukan perhitungan terhadap deskriptor kimia kuantum yang berupa momen dipol

Untuk perhitungan deskriptor sterik yang terdiri dari indeks konektivitas valensi orde 1 dan 2 dilakukan dengan menggunakan program *modeslab* dengan memasukkan *SMILES* senyawa ke dalam program terus tekan "ok" maka otomatis nilai dari indeks konektivitas valensi keluar, sedangkan untuk deskriptor konstitusional seperti berat molekul dan jumlah cincin dapat dihitung secara manual atau secara komputasi dengan perangkat lunak.

Analisis Regresi Multilinier

Metode yang digunakan pada evaluasi QSPR adalah analisis regresi multilinier dengan menggunakan program SPSS 16.0 menggunakan metode *backward* dan *enter*. Deskriptor/variabel yang dipakai meliputi beberapa jenis variabel antara lain moment dipol, berat molekul, jumlah cincin, dan indek konektivitas valensi sebagai variabel bebas. Metode yang digunakan untuk menguji keakuratan model persamaan yang diperoleh pada analisis regresi multilinier. Dalam hal ini yang digunakan adalah metode PRESS.

Prediksi Senyawa PAH Lain Dengan Persamaan QSPR

Setelah diketahui sifat-sifat kimia dan fisika dari senyawa yang dijadikan sebagai deskriptor yang memiliki pengaruh terhadap waktu retensi, maka berdasarkan parameter tersebut dapat diaplikasi kebeberapa senyawa PAH yang lain. Kemudian terhadap semua senyawa tersebut dilakukan perhitungan sesuai dengan metode yang digunakan pada penentuan persamaan QSPR. Waktu retensi teoritik log t_R dari senyawa hasil desain dihitung dengan menggunakan persamaan QSPR yang telah diperoleh.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perhitungan Data Deskriptor

Untuk memperoleh data-data deskriptor dari struktur molekul sampel, terlebih dahulu dilakukan pemodelan

dan kemudian dilakukan optimasi geometri terhadap molekul PAH. Pada proses optimasi geometri akan berlangsung minimasi energi suatu molekul ke tingkatan energi yang lebih rendah secara terus menerus

sehingga dihasilkan struktur molekul dengan konformasi yang paling stabil. Sebagai contoh pada Gambar 1 ditunjukkan struktur molekul bipenil setelah dilakukan optimasi geometri.

Tabel 1. Hasil perhitungan deskriptor-deskriptor dengan metode *ab-initio* dengan himpunan basis 6-31G

No	Sampel senyawa	Log t_R	Deskriptor-deskriptor				
			$\mu(D)$	MW(sma)	Rc(n)	$\chi_1(m)$	$\chi_2(m)$
1	Neopentil benzen	1,505	0,332	148,247	1	4,118	4,223
2	1,2,3,4-Tetrahidro naptalen	2,524	0,534	272,389	4	7,934	6,220
3	Fluoren	2,418	0,489	166,222	3	4,612	3,491
4	tetralin	1,623	0,604	132,206	2	4,034	2,976
5	Heksahidropiren	2,294	0,419	208,302	4	6,486	5,225
6	Bipenil	2,173	0,000	154,211	2	4,071	2,732
7	2-benzil naptalen	2,531	0,136	218,298	3	5,933	4,344
8	Mesitilen	1,672	2,005	120,194	1	3,232	2,665
9	Dodekahidrotri penilen	2,161	0,000	240,388	4	7,934	6,493
10	Duren	2,111	0,000	134,221	1	3,655	3,021
11	p-diksikloheksilbenzen	1,544	0,046	242,403	3	8,032	6,337
12	1,3 Dipenil propan	2,134	0,267	196,291	2	5,528	3,825
13	1,2,3,4-Tetrahidro penantren	2,526	0,617	182,265	3	5,445	4,131
14	2,3-Benzofluoren	2,635	0,705	216,282	4	6,017	4,690
15	Toluen	1,643	0,000	92,140	1	2,411	1,655
16	4,4 Dimetil bipenil	2,215	0,064	182,265	2	4,493	3,732
17	Penantren	2,585	0,013	178,233	3	4,815	3,508
18	4H-Siklopenta penantren	2,628	0,568	190,244	4	5,356	4,273

Perhitungan elektronik dan sifat-sifat fisik dari senyawa organik dapat dilakukan dengan berbagai cara tergantung dari jenis variabel/deskriptor yang akan digunakan. Dalam penelitian ini perhitungan deskriptor dibagi menjadi tiga kelompok. Kelompok pertama didasarkan pada pendekatan *ab initio* untuk mendapatkan parameter seperti moment dipol. Metode *ab initio* dipilih karena menghasilkan perhitungan panjang ikatan dan sudut ikatan yang relatif mendekati harga yang diperoleh melalui eksperimen. Untuk kelompok deskriptor kedua, perhitungan dilakukan dengan menggunakan program *modeslab*. Data deskriptor yang diperoleh adalah nilai indeks konektivitas valensi baik orde 1 dan orde 2, sedangkan untuk kelompok ketiga perhitungan dilakukan untuk memperoleh data berat molekul dan jumlah cincin. Hasil perhitungan tiap deskriptor disajikan pada Tabel 1.

Analisis statistik QSPR

Untuk mengetahui hubungan antara deskriptor-deskriptor atau parameter terpilih sebagai variabel bebas dengan log t_R dari senyawa-senyawa sampel tersebut maka digunakan teknik analisis regresi

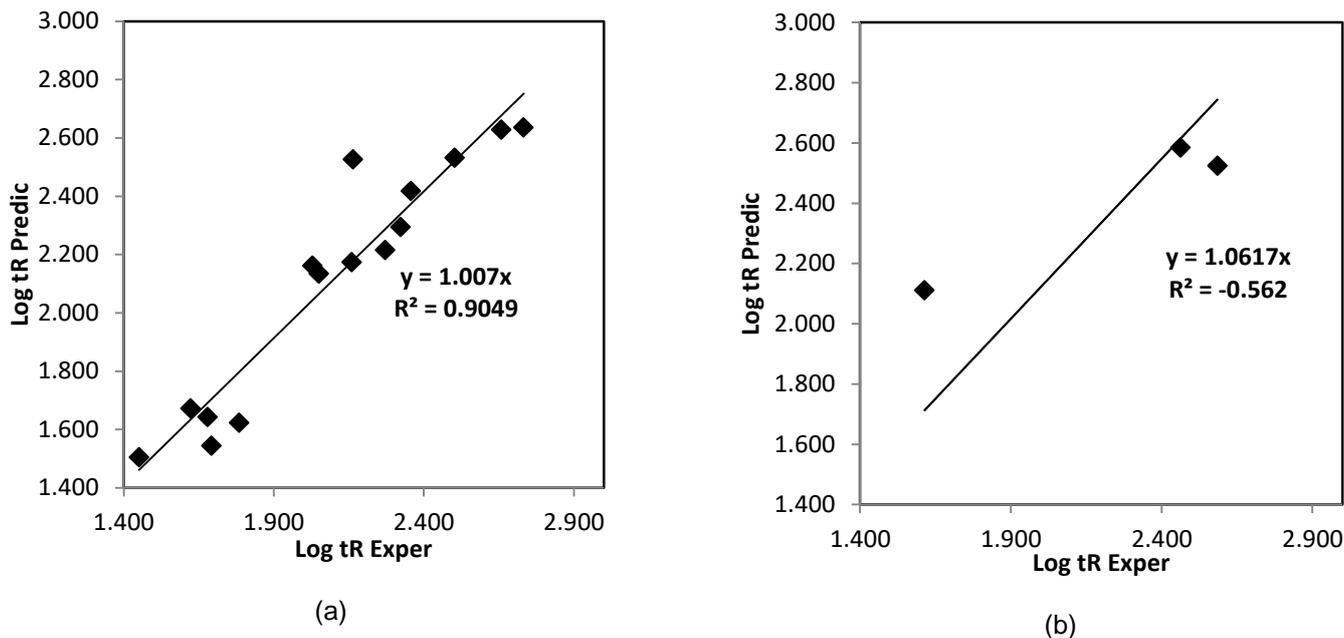
multilinier. Sebelum dilakukan analisis hubungan antara deskriptor dengan waktu retensi, terlebih dahulu dilakukan pemilihan variabel. Variabel bebas yang dipilih adalah momen dipol, berat molekul, jumlah cincin, indeks konektivitas valensi orde 1 dan 2. Pemilihan variabel bebas tersebut karena diketahui dan diyakini deskriptor-deskriptor mempengaruhi variabel tidak bebasnya yakni waktu retensi kromatografi dari senyawa-senyawa yang digunakan.

Persamaan QSPR yang dihasilkan dituliskan pada persamaan berikut ini:

$$\log t_R = 1.123 + 0.016MW + 0.353Rc - 0.416\chi^1 - 0.162\chi^2$$

dengan $n=15$ $r=0,951$; $r^2=0.905$; $SE=0,150$;
 $F_{hitung}/F_{tabel} = 6,837$

Persamaan model 2 memberikan garis lurus yang mendekati ideal, yaitu yang ditunjukkan dengan harga *slopanya* mendekati 1. Gambar 2 memperlihatkan grafik korelasi antara waktu retensi prediksi dengan waktu retensi eksperimen terhadap (a) data internal (*fitting*) dan (b) data eksternal (uji).



Gambar 2 Grafik korelasi antara waktu retensi ($\log t_R$) prediksi dan waktu retensi ($\log t_R$) eksperimen terhadap (a) data internal (*fitting*) dan (b) data eksternal uji.

Dari persamaan model 2 terlihat bahwa variabel yang berpengaruh terhadap nilai $\log t_R$ adalah berat molekul (MW), jumlah cincin (Rc), indeks konektivitas valensi orde 1 (χ^1), dan orde 2 (χ^2). Selanjutnya variabel-variabel inilah yang digunakan untuk merumuskan persamaan QSPR akhir dengan melibatkan total 18 senyawa. Hal ini dilakukan dengan pertimbangan semakin banyak data akan memberikan hasil yang representatif.

Perumusan persamaan QSPR akhir dilakukan berdasarkan deskriptor yang terlibat pada model yang terpilih yakni model 2 dan selanjutnya dilakukan analisis ulang menggunakan 18 senyawa dengan program SPSS *for windows* untuk mendapatkan model persamaan QSPR akhir terbaik dengan metode *enter*. Variabel bebas yang dilibatkan adalah berat molekul (MW), jumlah cincin (Rc), indeks konektivitas valensi orde 1 (χ^1), dan orde 2 (χ^2), sedangkan variabel tidak bebas yang digunakan adalah waktu retensi ($\log t_R$), sehingga didapatkan model persamaan QSPR terbaik.

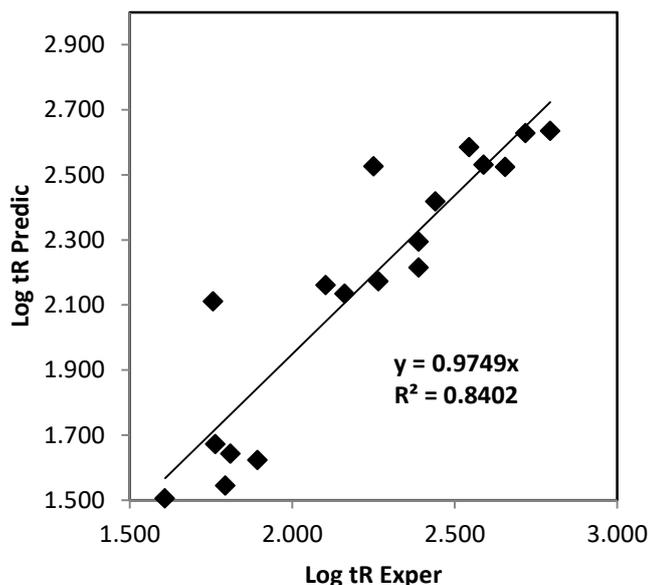
Hasil regresi linier memberikan hasil yang cukup baik dengan nilai koefisien korelasi yang cukup

tinggi, yaitu 0,940. Hasil ini juga didukung oleh nilai SE yang kecil, yaitu 0,156 serta rasio F_{hitung}/F_{tabel} yang cukup besar yakni 7,208. Grafik korelasi antara waktu retensi ($\log t_R$) prediksi dan eksperimen yang tunjukkan pada Gambar 3 juga memperlihatkan *slope* yang mendekati 1. Ini berarti bahwa persamaan yang dihasilkan mampu memberikan tingkat prediksi yang cukup baik. Dari perhitungan menggunakan program SPSS dengan metode *enter* didapat persamaan QSPR sebagai berikut:

$$\log t_R = 1,276 + 0,016MW + 0,323Rc - 0,423\chi^1 - 0,147\chi^2$$

dengan $n=18$ $r=0,917$ $r^2=0,841$ $SE=0,182$ $F_{hitung}/F_{tabel} = 5,408$

Notasi n adalah jumlah senyawa yang dianalisis, r adalah koefisien korelasi, r^2 adalah koefisien determinasi ganda, SD adalah standar deviasi dan F adalah ukuran perbedaan tingkat signifikansi dari model regresi. Dari persamaan di atas dapat dilihat bahwa deskriptor yang berpengaruh terhadap waktu retensi senyawa adalah berat molekul, jumlah cincin, indeks konektivitas valensi orde 1 dan orde 2.



Gambar 3 Grafik korelasi antara waktu retensi ($\log t_R$) prediksi dan eksperimen pada 18 senyawa.

Tabel 2 Hasil perhitungan deskriptor senyawa PAH dengan metode *ab initio*

Senyawa	MW (sma)	R_c (n)	$\chi_1(M)$	$\chi_2(M)$	Log t_R Eksperimen	Log t_R Prediksi
Naptalen	128,173	2	3,405	2,347	2,241	2,187
2,6-Dimetil naptalen	156,277	2	4,226	3,354	2,346	2,142
Ace naptilen	152,195	3	4,149	3,126	2,542	2,466
Acenapten	154,211	3	4,445	3,432	2,389	2,328

Dari persamaan QSPR model 2, terdapat empat variabel yang memiliki korelasi terhadap besarnya waktu retensi senyawa poliaromatik hidrokarbon. Keempat variabel tersebut merupakan deskriptor-deskriptor yang masing-masing memiliki pengaruh berbeda-beda terhadap besar kecilnya t_R dari senyawa. Walaupun secara statistik keempat deskriptor tersebut dapat diterima, namun terdapat dua deskriptor yang paling signifikan mempengaruhi kenaikan t_R . Kedua deskriptor tersebut adalah berat molekul dan jumlah cincin, dengan demikian kedua deskriptor tersebut memiliki kontribusi nyata dan signifikan terhadap keberagaman harga t_R senyawa. Untuk deskriptor-deskriptor lainnya seperti dapat dikatakan memiliki kontribusi secara tidak langsung terhadap besarnya t_R .

Prediksi Waktu Retensi Senyawa PAH Lain Dengan Persamaan QSPR

Pada penelitian ini dilakukan prediksi senyawa PAH yang lain dengan persamaan QSPR yang telah diperoleh. Prediksi waktu retensi terhadap senyawa PAH yang dilakukan atas dasar pertimbangan deskriptor-deskriptor yang berpengaruh tersebut. Hasil percobaan prediksi waktu retensi pada senyawa PAH lainnya dapat dilihat pada Tabel 2.

Dari keempat senyawa yang dicobakan dalam persamaan QSPR yang diperoleh didapatkan bahwa nilai prediksi mempunyai selisih yang kecil dengan nilai eksperimennya. Dengan demikian model persamaan yang aplikasikan tersebut dapat dipilih sebagai model yang menghubungkan secara kuantitatif antara waktu retensi dengan deskriptor berat molekul, jumlah cincin, dan indek konektivitas valensi.

KESIMPULAN

Dari hasil analisis QSPR yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Hubungan antara struktur senyawa sampel dengan waktu retensi bersifat linearistik untuk kromatografi pada kondisi suhu ruangan menggunakan fase diam kolom silika DNAP dan fase gerak n-pentana dan metil klorida dengan variabel utama sifat struktur senyawa berupa berat molekul, jumlah cincin, dan indeks konektivitas valensi.
2. Dari hasil analisis QSPR menggunakan struktur sifat senyawa sebagai variabel bebas diperoleh persamaan QSPR terbaik yang menghubungkan sifat senyawa dengan waktu retensi adalah:

$$\log t_R = 1,276 + 0,016MW + 0,323R_c - 0,423\chi_1 - 0,147\chi_2^2$$

n = 18 r=0,917 r2 =0,841 SE= 0,182
Fhitung/Ftabel = 5,408

3. Berdasarkan model QSPR di atas telah dicobakan prediksi waktu retensi terhadap senyawa PAH golongan cincin 2 dan 3. Hasil prediksi menunjukkan selisih yang kecil terhadap nilai eksperimen.

DAFTAR PUSTAKA

1. Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107-123.
2. Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A., & Peñuela, G. A. (2014). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review. *Science of the Total Environment*, 478, 201-225.
3. Berntssen, M. H. G., Ørnsrud, R., Hamre, K., & Lie, K. K. (2015). Polyaromatic hydrocarbons in aquafeeds, source, effects and potential implications for vitamin status of farmed fish species: a review. *Aquaculture Nutrition*, 21(3), 257-273.
4. Lamichhane, S., Krishna, K. B., & Sarukkalige, R. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review. *Chemosphere*, 148, 336-353.
5. Ranc, B., Faure, P., Croze, V., & Simonnot, M. O. (2016). Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of hazardous materials*, 312, 280-297.
6. Golmohammadi, H., Dashtbozorgi, Z., & Vander Heyden, Y. (2015). Support vector regression based QSPR for the prediction of retention time of peptides in reversed-phase liquid chromatography. *Chromatographia*, 78(1-2), 7-19.
7. Dossin, E., Martin, E., Diana, P., Castellon, A., Monge, A., Pospisil, P., & Guy, P. A. (2016). Prediction models of retention indices for increased confidence in structural elucidation during complex matrix analysis: application to gas chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 88(15), 7539-7547.
8. Hu, J., Zhang, X., & Wang, Z. (2010). A review on progress in QSPR studies for surfactants. *International journal of molecular sciences*, 11(3), 1020-1047.
9. Dashtbozorgi, Z., Golmohammadi, H., & Kono, E. (2013). Support vector regression based QSPR for the prediction of retention time of pesticide residues in gas chromatography-mass spectroscopy. *Microchemical Journal*, 106, 51-60.
10. Ghasemi, J., & Saaidpour, S. (2009). QSRR prediction of the chromatographic retention behavior of painkiller drugs. *Journal of chromatographic science*, 47(2), 156-163.
11. Drosos, J. C., Viola-Rhenals, M., & Vivas-Reyes, R. (2010). Quantitative structure-retention relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons gas-chromatographic retention indices. *Journal of Chromatography A*, 1217(26), 4411-4421.
12. Kaliszan, R., & Bączek, T. (2010). QSAR in chromatography: quantitative structure-retention relationships (QSRRs). In *Recent Advances in QSAR Studies* (pp. 223-259). Springer Netherlands.
13. Marrero-Ponce, Y., Barigye, S. J., Jorge-Rodríguez, M. E., & Tran-Thi-Thu, T. (2017). QSRR prediction of gas chromatography retention indices of essential oil components. *Chemical Papers*, 1-13.
14. Rojas, C., Duchowicz, P. R., Tripaldi, P., & Diez, R. P. (2015). Quantitative structure-property relationship analysis for the retention index of fragrance-like compounds on a polar stationary phase. *Journal of Chromatography A*, 1422, 277-288.
15. Torrens, F., & Castellano, G. (2018). QSPR prediction of retention times of methylxanthines and cotinine by bioplastic evolution. *International Journal of Quantitative Structure-Property Relationships (IJQSPR)*, 3(1), 74-87.
16. Chao, K. P., Wang, V. S., Liu, C. W., & Lu, Y. T. (2017). QSAR studies on partition coefficients of organic compounds for polydimethylsiloxane of solid-phase microextraction devices. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-10.
17. Ghosh, P., Chawla, B., Joshi, P. V., & Jaffe, S. B. (2006). Prediction of chromatographic retention times for aromatic hydrocarbons. *Energy & fuels*, 20(2), 609-619.