

ค่าคงที่ของแอลกอฮอล์บนคอลัมน์คาร์โบแวกซ์ 35000

วสุพร ตันติกุลวรชัย¹ กรณ์กนก อายุสุข² และ คณิต กฤษณังกูร³
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ท่าข้าม บางขุนเทียน กรุงเทพฯ 10150

บทคัดย่อ

สมการ (1) ซึ่งเสนอโดย Krisnangkura และคณะ [1] สามารถนำมาใช้ในการทำนายเวลาคงค้างสารที่ชะออก จากคอลัมน์แคปิลลารีได้ดี

$$\ln k = a + bn + \frac{c}{T} + \frac{dn}{T} \quad (1)$$

ข้อต่อของสมการ (1) นั้นอยู่ที่ความยุ่งยากและเสียเวลาอย่างมากในการหาค่าคงที่ทั้งสี่ (a, b, c และ d) ของสมการ หากพิจารณาค่าจำกัดความของค่าคงที่เหล่านี้จะพบว่าคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากัน เคลือบด้วยวัสดุภาคนิ่งซึ่งมีความหนาและชนิดเดียวกันควรมีค่าคงที่ทั้งสี่เป็นค่าเดียวกัน แต่ในทางปฏิบัติการควบคุมให้ทุกคอลัมน์มีค่าอัตราส่วนระหว่างปริมาตรวัสดุภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรวัสดุภาคนิ่งเท่ากันนั้นทำได้ยากมาก ส่งผลให้ค่า a ของแต่ละคอลัมน์มีค่าเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นการศึกษานี้ทำได้เพียงลดการหาค่าคงที่ทั้ง 4 ลงเหลือเพียงค่า a ตัวเดียว ซึ่งทำโดยการฉีดสารอ้างอิงผสมเพียงครั้งเดียว ซึ่งลดความยุ่งยากและเวลาลงได้อย่างมาก

แม้การเคลือบคอลัมน์ยังไม่สมบูรณ์นัก ประสิทธิภาพการเคลือบทำได้เพียงประมาณร้อยละ 20 เท่านั้น แต่ก็สามารถใช้ศึกษาค่าคงตัวทางอุณหพลศาสตร์ได้ดี

คำสำคัญ : แก๊สโครมาโตกราฟี / คาร์โบแวกซ์ / ค่าคงที่คอลัมน์ / แคปิลลารีคอลัมน์ / วัสดุภาคนิ่ง / แอลกอฮอล์

¹ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา สายวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

² อาจารย์ประจำ สายวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

³ รองศาสตราจารย์ สายวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

The Column Constants of Alcohols on Carbowax 35000 Columns

Wasuporn Tantikulvorachai ¹ Kornkanok Aryusuk ² and Kanit Krisnangkura ³

King Mongkut's University of Technology Thonburi, Takham, Bangkhuntien, Bangkok 10150

Abstract

The equation (Eq.1) proposed by Krisnangkura et al. [1] has been used successfully in forecasting the solutes retention times of the capillary column.

$$\ln k = a + bn + \frac{c}{T} + \frac{dn}{T} \quad (1)$$

The major difficulty in using Eq. (1) is the determination of the 4 constants (a, b, c and d), which is tedious and time consuming. It is speculated that columns of the same inside diameter coated with the same stationary phase and having the same film thickness, should have the same numeric values. However, in practice, it is extremely difficult to control all columns to have the same phase ratio. Consequently, the a value of each column is slightly different. Therefore, at this moment, only the numeric value of a has to be re-determined and only one injection of the reference mixture is required. Thus, the method of determination of the 4 constants is much simplified.

Although coating efficiency is relatively low (20%), it is good enough for the study of the 4 thermodynamic constants.

Keywords : Gas Chromatography / Carbowax / Column Constants / Capillary Column / Stationary Phase / Alcohol

¹ Graduated Student, Biochemical Technology Division, School of Bioresources and Technology.

² Lecturer, Biochemical Technology Division, School of Bioresources and Technology.

³ Associate Professor, Biochemical Technology Division, School of Bioresources and Technology.

1. บทนำ

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นศาสตร์ของการแยกสารผสมออกจากกัน โดยสารที่ต้องการแยกจะเคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์ซึ่งเคลือบด้วยวัฏภาคหนึ่งโดยการพาของแก๊สตัวพา (carrier gas) และสารผสมที่สามารถแยกโดยวิธีนี้ต้องสามารถเปลี่ยนเป็นไอได้ ณ อุณหภูมิคอลัมน์ ชนิดที่ได้รับความนิยมมากในปัจจุบันคือแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว (Gas-Liquid Chromatography; GLC) เนื่องจากให้ผลการวิเคราะห์ที่ดี เทคนิคนี้มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของเหลว (liquid phase) เคลือบอยู่บนผนังคอลัมน์โดยตรงหรือเคลือบอยู่บนวัสดุรองรับ (solid support) เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์จะสามารถแยกออกจากกันได้เนื่องจากการกระจายตัวของสารที่แตกต่างกันระหว่างวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) กับวัฏภาคหนึ่ง (stationary phase) หรือสารแต่ละชนิดมีค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งละลาย (partition coefficient; K) ที่ต่างกัน

ปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในการวิเคราะห์สารสำหรับแก๊สโครมาโตกราฟี คือวัฏภาคหนึ่งที่เคลือบอยู่ในของแคปิลารีคอลัมน์ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วแคปิลารีคอลัมน์ที่ใช้กับแก๊สโครมาโตกราฟีจะต้องสั่งซื้อจากต่างประเทศ มีราคาแพง ประเทศไทยยังไม่มีเทคโนโลยีที่จะเคลือบคอลัมน์ขึ้นใช้เอง

การวิเคราะห์เอกลักษณ์สารด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี ที่สภาวะอุณหภูมิคงที่สามารถทำได้หลายวิธี วิธีที่นิยมใช้กันมากสำหรับสารอินทรีย์ต่างๆ ไปได้แก่ การใช้ค่า Kovats' retention index (I) [2] ส่วนกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์นั้นจะใช้ค่า Equivalent chain length (ECL) [3, 4] ทั้ง 2 วิธีนี้มีข้อจำกัดที่คล้ายคลึงกันคือจำเป็นต้องใช้สารอ้างอิงอย่างน้อย 2 ชนิดทุกครั้งในการวิเคราะห์ ต่อมา Krisnangkura และคณะ [1] ได้นำคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic properties) มาใช้ในการวิเคราะห์สาร โดยแสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง ($\ln k$) กับจำนวนคาร์บอน (n) และอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T) ดังสมการที่ (1)

$$\ln k = a + bn + \frac{c}{T} + \frac{dn}{T} \quad (1)$$

$$\text{เมื่อ} \quad \ln k = \ln \left(\frac{t_R - t_M}{t_M} \right) \quad (2)$$

และ t_R และ t_M คือค่าเวลาคงค้างของสารและสารไม่คงค้างตามลำดับ a, b, c และ d คือค่าคงที่ของคอลัมน์

จากสมการ (1) สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารได้อย่างถูกต้องโดยไม่ต้องใช้สารอ้างอิง โดยสมการ (1) นี้มีความจำเพาะต่อชนิดของหมู่ฟังก์ชันของสารและชนิดของคอลัมน์ นั่นคือเมื่อทราบค่าคงที่ a, b, c และ d ของคอลัมน์หนึ่งๆ และจำนวนคาร์บอนอะตอมของสาร จะสามารถนำมาใช้ทำนายค่าเวลาคงค้างของสารที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ ในทางกลับกันหากทราบค่าเวลาคงค้าง และอุณหภูมิของการทำโครมาโตกราฟี ก็สามารถหาค่าจำนวนคาร์บอนอะตอมได้เช่นกัน

อย่างไรก็ตาม ข้อด้อยของการใช้สมการ (1) คือการหาค่าคงที่ทั้งสี่ค่าของคอลัมน์มีความยุ่งยากและใช้เวลาดังนั้นหากผู้ผลิตหรือผู้จำหน่ายคอลัมน์สามารถหาค่าคงที่เหล่านี้ก่อนออกจำหน่ายก็จะสะดวกต่อผู้ใช้อย่างมาก อย่างไรก็ตาม การหาค่าคงที่นี้มีความยุ่งยากและเป็นการเพิ่มภาระค่าใช้จ่ายให้กับบริษัท ซึ่งย่อมผลักภาระค่าใช้จ่ายส่วนนี้ให้กับผู้ใช้ต่อไปโดยการกำหนดราคาคอลัมน์ให้สูงขึ้น

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ทั้ง 4 ของสมการ (1) จะเห็นว่าค่าคงที่เหล่านี้เป็นค่าทางอุณหพลศาสตร์และมีค่าคงที่สำหรับสารที่มีหมู่ฟังก์ชันเดียวกัน ยกเว้นค่า a ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรวัฏภาคหนึ่งเข้ามาเกี่ยวข้อง ดังนั้นหากใช้คอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในเท่ากัน เคลือบด้วยวัฏภาคหนึ่งชนิดเดียวกันและมีความหนาของฟิล์มเท่ากัน ค่าคงที่ทั้ง 4 ของคอลัมน์ น่าจะเป็นค่าเดียวกัน ซึ่งจะช่วยให้การหาค่าและการวิเคราะห์สารทำได้สะดวกยิ่งขึ้น นั่นคือหากบริษัทผู้ผลิตใช้คอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากันและควบคุมการเคลือบให้มีความหนาของฟิล์มเท่าๆ กัน หรือเคลือบพร้อมกันครั้งละหลายคอลัมน์ การหาค่าคงที่ของคอลัมน์น่าจะหาได้จากคอลัมน์ใดคอลัมน์หนึ่งเพียงคอลัมน์เดียว และเป็นค่าเดียวกันทั้งหมด

งานวิจัยนี้จึงเป็นการทดสอบแนวคิดนี้ โดยการทดลองเคลือบแคปิลารีคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน

เท่ากันพร้อมกัน 3 คอลัมน์ด้วยคาร์โบแมกซ์ซึ่งเป็นสารเคลือบที่นิยมใช้เป็นวัสดุภาคนิ่งสำหรับแก๊สโครมาโตกราฟีเพื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ทั้ง 4 ของคอลัมน์ทั้งหมดที่เคลือบได้ว่าสามารถนำมาใช้ทำนายค่าเวลาคงค้างและจำนวนคาร์บอนของสารระหว่างคอลัมน์ที่ทำการเคลือบ พร้อมกันได้หรือไม่ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาชนิดของตัวทำละลายที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการละลายคาร์โบแมกซ์ 35000 แล้วให้มีประสิทธิภาพการเคลือบและประสิทธิภาพคอลัมน์สูงอีกด้วย

2. ทฤษฎี

Krisnangkura และคณะ [1] ได้เสนอสมการ (1) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเวลาคงค้าง จำนวนคาร์บอน อุณหภูมิ และสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกของสารในแก๊สโครมาโตกราฟี สมการ (1) สามารถคำนวณหาค่า n และนำมาใช้ในการทำนายเอกลักษณ์สารในภาวะอุณหภูมิคงที่ได้ดี โดยที่ a , b , c และ d เป็นค่าคงที่ของคอลัมน์ซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิศาสตร์คือ

$$a = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta \quad (3)$$

$$b = \frac{\delta S}{R} \quad (4)$$

$$c = -\frac{\Delta H_0}{R} \quad (5)$$

และ
$$d = -\frac{\delta H}{R} \quad (6)$$

เมื่อ $-\Delta H_0$ และ $-\delta H$ คือค่าเอนทัลปีของการละลายของสารสมมติที่มีจำนวนคาร์บอนเป็น 0 และค่าเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งคาร์บอนอะตอมตามลำดับ ΔS_0 และ δS คือค่าเอนโทรปีของการละลายของสารสมมติที่มีจำนวนคาร์บอนเป็น 0 และค่าเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งคาร์บอนอะตอม ตามลำดับ และ β (phase ratio of column) คืออัตราส่วนระหว่างปริมาตรของวัสดุภาคนิ่งเคลื่อนที่ต่อปริมาตรของวัสดุภาคนิ่ง

จะเห็นว่าค่าคงที่ทั้ง 4 ของคอลัมน์นั้นเป็นค่าคงตัวทางอุณหพลศาสตร์ระหว่างสารถูกละลาย และสารทำละลาย (วัสดุภาคนิ่ง) ยกเว้นแต่ค่า a ซึ่งมีค่า $\ln \beta$ เข้ามาเกี่ยวข้อง

ดังนั้นหากคอลัมน์ขนาดเดียวกัน เคลือบด้วยวัสดุภาคนิ่งชนิดเดียวกันด้วยความหนาฟิล์มเท่าๆ กัน คอลัมน์เหล่านี้ควรจะมีค่าคงที่ทั้ง 4 เท่ากัน

3. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

สารมาตรฐานแอลกอฮอล์ (C4-C7) จากบริษัท Fluka จำกัด ประเทศสวีตเซอร์แลนด์ และแอลกอฮอล์ C8 จากบริษัท Merck จำกัด ประเทศเยอรมันนี เฮกเซน (Hexane; C_6H_{14}) analytical grade จากบริษัท Labscan Asia จำกัด ประเทศไทย คาร์โบแมกซ์ (Polyethylene glycol 35000) จากบริษัท Fluka จำกัด ประเทศเยอรมันนี สารเคมีอื่น เป็นสารเคมี analytical grade

3.2 วัสดุอุปกรณ์

เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu รุ่น GC-17A มีตัวตรวจวัดแบบ Flame Ionization (FID) ต่อพ่วงกับเครื่องประมวลผล CBM-102 จากบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น

คอลัมน์ประเภท Fused silica capillary column ไม่เคลือบวัสดุภาคนิ่ง ภายนอกคอลัมน์เคลือบด้วย polyimide ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.25 มม. ความยาว 7, 8 และ 10 ม. จากบริษัท SGE ประเทศออสเตรเลีย

ชุดเคลือบคอลัมน์ Capillary washing reservoir CWR-10 จากบริษัท SGE ประเทศออสเตรเลีย

3.3 การเคลือบคอลัมน์

การเคลือบคอลัมน์ทำโดยวิธี Dynamic Coating [5] โดยละลายคาร์โบแมกซ์ร้อยละ 0.8 (w/v) ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ปริมาตร 5 มล. ใส่ในหลอดเคลือบ จุ่มปลายคอลัมน์เปล่าด้านหนึ่งไว้ในหลอด ส่วนปลายอีกด้านจุ่มไว้ในบีกเกอร์เปล่า ปิดฝาหลอดเคลือบให้แน่น แล้วอัดแก๊สไนโตรเจนลงไปในหลอดเคลือบเพื่อดันให้สารละลายไหลเข้าไปในคอลัมน์จนหมด โดยสารละลายส่วนเกินจะไหลลงสู่บีกเกอร์ที่ปลายอีกด้านหนึ่งของคอลัมน์ อัดแก๊สไนโตรเจนต่ออีกประมาณ 10 นาที ระเหยสารละลายที่เหลือในบีกเกอร์ให้แห้ง ซึ่งและคำนวณหาความหนาของฟิล์มที่เคลือบอยู่ภายในคอลัมน์

นำคอลัมน์ที่เคลือบแล้วมาอบแห้งในตู้อบของเครื่อง GC (GC oven) โดยต่อปลายคอลัมน์ด้านหนึ่งเข้ากับส่วนฉีดสาร (injector) ส่วนปลายอีกด้านหนึ่งปล่อยให้ไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °ซ, 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 200 °ซ ด้วยอัตรา 1 °ซ/นาที แล้วปล่อยให้ไว้ที่ 200 °ซ นาน 5 ชั่วโมง โดยมีแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ไหลผ่านตลอดเวลา

3.4 การคำนวณค่าคงที่ a, b, c และ d ของคอลัมน์

ค่าคงที่ทั้งสี่ (a, b, c และ d) ของสมการที่ (1) หาได้โดยการฉีดสารมาตรฐานแอลกอฮอล์ ความยาวของสายคาร์บอน 4-8 อะตอม เข้าไปในคอลัมน์ที่อุณหภูมิต่างๆ และคำนวณค่าตามวิธีของ Krisnangkura และคณะ [4]

โดยที่อุณหภูมิคงที่ สมการ (1) จะลดรูปลงเป็นสมการที่ (7) ซึ่งเป็นไปตามสมการของ James และ Martin [6] ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log k$ กับจำนวนคาร์บอนของสารในอนุกรมเดียวกันซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง

$$\ln k = a' + bn \quad (7)$$

โดย
$$a' = a + \frac{c}{T} \quad (8)$$

$$b' = b + \frac{d}{T} \quad (9)$$

โดยค่า a' และ b' หาได้จากการเขียนกราฟระหว่างค่า $\ln k$ กับ n จะได้ค่าความชันเป็น b' และจุดตัดแกน y เป็น a' ซึ่งคำนวณได้ด้วย Microsoft Excel Version 8.0 จากนั้นนำค่า a' และ b' ไปหาความสัมพันธ์กับส่วนกลับของอุณหภูมิ จะได้ค่าคงตัว a, b, c และ d ซึ่งคำนวณได้โดย Microsoft Excel Version 8.0 เช่นเดียวกัน แทนค่าคงตัวทั้งสองสิ่งในสมการ (7)

ในการทำงานเดียวกัน การศึกษาที่จำนวนคาร์บอนอะตอม (n) คงที่ สมการ (1) จะลดรูปลงเป็นไปตามสมการ (10) ซึ่งได้เป็นสมการของ van't Hoff นั่นเอง

$$\ln k = a' + \frac{b''}{T} \quad (10)$$

โดย
$$a'' = a + bn \quad (11)$$

และ
$$b'' = c + dn \quad (12)$$

a'' และ b'' หาได้จากการเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ จะได้ความชันเป็น b'' และจุดตัดแกน y เป็น a'' ซึ่งคำนวณได้โดย Microsoft Excel Version 8.0 จากนั้นนำค่า a'' และ b'' ไปหาความสัมพันธ์กับจำนวนคาร์บอน จะได้ค่าคงตัว a, b, c และ d ซึ่งคำนวณได้ด้วย Microsoft Excel Version 8.0 เช่นเดียวกัน แทนค่าคงตัวทั้งสองสิ่งในสมการ (10) ค่าคงที่ซึ่งหาจากทั้งสองวิธีเป็นค่าเดียวกัน

3.5 การคำนวณจำนวนเพลททฤษฎีและหาประสิทธิภาพการเคลือบคอลัมน์

ประสิทธิภาพของคอลัมน์หาได้จากค่าเพลททฤษฎี (Plate Number; N) ซึ่งทำได้โดยการฉีดสารมาตรฐานแอลกอฮอล์ความยาวของสายคาร์บอน 4-8 อะตอม เข้าไปในคอลัมน์ที่อัตราการไหลของแก๊สตัวพาต่างๆ กัน และคำนวณค่าจากสมการ (13)

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W_a} \right)^2 \quad (13)$$

เมื่อ N คือจำนวนเพลททฤษฎี t_R คือค่าเวลาคงค้างของสารตัวอย่างที่ยังไม่ปรับแก้ และ W_a คือค่าความกว้างของฐานพีค

ค่า N ที่สูงมักบ่งบอกว่าประสิทธิภาพของคอลัมน์สูงด้วย อย่างไรก็ตาม บางครั้งค่านี้ไม่สื่อความหมายเท่าใดนักเพราะการประเมินนั้นจะรวมประสิทธิภาพของระบบเข้าไปด้วย และจำนวนเพลททฤษฎีที่สูงอาจเนื่องมาจากคอลัมน์มีความยาวมาก ดังนั้นการหารค่า N ด้วยความยาว (เมตร) จึงอาจใช้บ่งบอกถึงประสิทธิภาพของคอลัมน์ได้ อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบประสิทธิภาพคอลัมน์มักจะใช้ค่าจำนวนเพลททฤษฎีสูงสุด (maximum plate

number; N_{max}) โดยคำนวณค่าได้จากโครมาโตแกรมที่ อัตราไหลของแก๊สตัวพาที่พอเหมาะที่ให้ค่าความสูงเทียบเท่าหนึ่งเพลททฤษฎี ต่ำสุด (Minimum height equivalent to one theoretical plate; H_{min}) ซึ่งหาได้โดยคูณค่าความเร็วเชิงเส้นของ วัฏภาคเคลื่อนที่ (u) ในสมการของ van Deemter ได้เป็นสมการ (14)

$$Hu = B + Cu^2 \tag{14}$$

เมื่อ H คือ ความสูงเทียบเท่าหนึ่งเพลททฤษฎี
 u คือ ความเร็วเชิงเส้นของวัฏภาคเคลื่อนที่
 B และ C คือ จุดตัดแกน y และความชันของสมการเส้นตรงตามลำดับ
 เมื่อเขียนกราฟระหว่าง Hu และ u^2 จะได้จุดตัดแกน y คือค่า B และความชันของเส้นตรงคือ C จากค่าของเทอม B และ C ที่ได้สามารถคำนวณหา H_{min} ได้โดยใช้สมการ (15)

$$H_{min} = 2(B.C)^{1/2} \tag{15}$$

เมื่อ H_{min} คือค่าความสูงเทียบเท่าหนึ่งเพลททฤษฎีต่ำสุด โดยค่า N และ H มีความสัมพันธ์กันดังสมการที่ (16)

$$N = \frac{L}{H} \text{ หรือ } N_{max} = \frac{L}{H_{min}} \tag{16}$$

เมื่อ L คือความยาวของคอลัมน์ (เมตร)
 ดังนั้นคอลัมน์ที่ให้ค่า H_{min} ต่ำย่อมหมายถึงคอลัมน์นั้นมีประสิทธิภาพสูงนั่นเองนอกจากการหาค่า H_{min} จากการทดลองโดยสมการที่ (15) แล้ว Ettre [7] ได้กระจายสมการของ Golay [8] ให้อยู่ในรูปของตัวประกอบคงค้าง (k) ที่สัมพันธ์กับค่า H_{min} ดังสมการที่ (17)

$$H_{min} = r \left[\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1 + k)^2} \right]^{1/2} \tag{17}$$

เมื่อ r คือรัศมีของคอลัมน์
 ค่า H_{min} ในสมการที่ (17) ถือเป็น H_{min} ที่หาได้ทางทฤษฎี $H_{min(theoretical)}$ ซึ่งมีประโยชน์มากสำหรับใช้ในการเปรียบเทียบวิธีหรือเทคนิคการเคลือบคอลัมน์ และใช้ในการหา

สัมประสิทธิ์การเคลือบคอลัมน์ (coating efficiency) โดย

$$\text{Coating efficiency} = 100 \left(\frac{H_{min(theoretical)}}{H_{min}} \right) \tag{18}$$

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 ประสิทธิภาพของคอลัมน์ที่เคลือบด้วยคาร์โบแว็กซ์ โดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิด

จากการละลายคาร์โบแว็กซ์ร้อยละ 0.8 (w/v) ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ได้แก่ น้ำ อะซิโตน เอทานอล และคลอโรฟอร์ม แล้วนำไปเคลือบคอลัมน์ด้วยวิธี Dynamic Coating [5] พบว่าคอลัมน์ที่เคลือบได้มีความหนาของฟิล์มแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 1 โดยฟิล์มที่ได้จากคาร์โบแว็กซ์ที่ละลายในอะซิโตนมีความหนามากที่สุด และฟิล์มที่ได้จากคาร์โบแว็กซ์ที่ละลายในเอทานอลบางที่สุด ปัจจัยที่ทำให้ความหนาฟิล์มที่ได้ไม่เท่ากันนั้นยังไม่ทราบแน่ชัด โดยความหนืดของสารละลายอาจเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเคลือบติดของวัฏภาคหนึ่งภายในคอลัมน์ ชนิดา [9] ได้รายงานว่สารละลายที่มีความเข้มข้นสูงจะให้ฟิล์มที่หนากว่าอย่างไรก็ตามความหนาฟิล์มที่ได้ไม่มีความสัมพันธ์กับประสิทธิภาพคอลัมน์ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 1 ความหนาของฟิล์มที่ได้จากการเคลือบแคปิลลารีคอลัมน์ด้วยคาร์โบแว็กซ์ 35000 ที่ละลายในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

ชนิดของตัวทำละลาย	ความหนาของฟิล์ม (ไมโครเมตร)
น้ำ	0.72
อะซิโตน	0.85
เอทานอล	0.53
คลอโรฟอร์ม	0.73

ตารางที่ 2 จำนวนเพลททฤษฎี (N) ต่อเมตรของแอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอน 4-8 อะตอม ซึ่งวิเคราะห์บนคอลัมน์คาร์โบแว็กซ์ที่ละลายด้วยตัวทำละลายชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80 °ซ ที่อัตราการไหลของแก๊สตัวพาต่างๆ กัน

	จำนวนเพลท (N/m)			
	น้ำ	อะซีโตน	เอทานอล	คลอโรฟอร์ม
n	อัตราการไหล 1.01 มล./นาที			
4	3350	3852	4982	3643
5	3327	3590	5099	4142
6	3748	3081	5435	3709
7	2969	2885	5731	3506
8	2723	2584	6873	3313
n	อัตราการไหล 1.09 มล./นาที			
4	5809	3913	7470	5171
5	4242	4718	7699	5431
6	3671	3270	7470	6788
7	2528	2643	7381	4158
8	1660	2103	7117	3935
n	อัตราการไหล 1.17 มล./นาที			
4	3191	5451	9468	7521
5	2498	4262	8644	6131
6	2120	3506	7758	4997
7	2814	2863	6867	3837
8	1420	2117	6458	3631
n	อัตราการไหล 1.25 มล./นาที			
4	4265	8198	9786	8372
5	2683	5740	8813	6408
6	1895	3722	7469	4731
7	1324	2476	6450	3665
8	929	1791	5424	3172
n	อัตราการไหล 1.34 มล./นาที			
4	3011	7421	9760	7559
5	2300	5236	8110	5965
6	796	3251	7174	4523
7	700	2094	5495	3303
8	513	1468	4691	2835

ซึ่งจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของคอลัมน์คาร์โบเนกซ์ที่ละลายในแอลกอฮอล์ ให้จำนวนเพลทต่อเมตรสูงกว่าคอลัมน์คาร์โบเนกซ์ที่ละลายในตัวทำละลายอื่นๆ ที่ทุกๆ อัตราไหลของแก๊สตัวพา ซึ่งสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์การเคลือบ (coating efficiency) ที่คำนวณได้จากค่า $H_{\min(\text{theoretical})}$ ตามสมการที่ (17) และค่า H_{\min}

จากการทดลองในสมการที่ (15) ในตารางที่ 3 ซึ่งพบว่าคาร์โบเนกซ์ที่ละลายในเอทานอลให้ค่าสัมประสิทธิ์การเคลือบสูงสุด ดังนั้นอาจมองได้ว่าแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายที่เหมาะสม สามารถละลายคาร์โบเนกซ์ได้เป็นอย่างดีเมื่อเคลือบแล้วมีผลให้กระจายตัวบนผิวของคอลัมน์ได้สม่ำเสมอ

ตารางที่ 3 สัมประสิทธิ์การเคลือบคอลัมน์ที่ได้จากสมการ (15) (การคำนวณ) และสมการ (17) (ทางทฤษฎี) ของคอลัมน์ที่เคลือบด้วยคาร์โบเนกซ์ ที่ใช้ตัวทำละลายต่างกัน

n	น้ำ			อะซิโตน			เอทานอล			คลอโรฟอร์ม		
	$H_{\min(T)}$	$H_{\min(\text{exp})}$	Cot. eff.	$H_{\min(T)}$	$H_{\min(\text{exp})}$	Cot. eff.	$H_{\min(T)}$	$H_{\min(\text{exp})}$	Cot. eff.	$H_{\min(T)}$	$H_{\min(\text{exp})}$	Cot. eff.
4	0.008	0.172	4.75	0.009	0.109	8.33	0.010	0.080	12.44	0.010	0.100	9.86
5	0.009	0.231	3.93	0.011	0.143	7.40	0.012	0.089	13.45	0.012	0.119	9.93
6	0.011	0.469	2.28	0.013	0.201	6.38	0.015	0.098	15.01	0.014	0.136	10.67
7	0.013	0.539	2.42	0.015	0.255	5.83	0.017	0.106	15.85	0.017	0.182	9.47
8	0.016	0.595	2.68	0.018	0.322	5.56	0.020	0.108	18.30	0.020	0.196	10.04

หมายเหตุ : $H_{\min(T)}$ และ $H_{\min(\text{exp})}$ คือค่าความสูงเทียบเท่าหนึ่งเพลททฤษฎีต่ำสุดที่ได้จากทฤษฎีและจากการทดลองตามลำดับ
Cot. eff. = Coating efficiency คือค่าสัมประสิทธิ์การเคลือบคอลัมน์คำนวณจากสมการ (18)

4.2 ค่าคงที่ a, b, c และ d ของคอลัมน์ที่เคลือบพร้อมกัน

ดังที่ได้กล่าวในข้างต้นแล้วว่าค่าคงที่ทั้ง 4 ของคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากันและเคลือบด้วยความหนาเท่ากันควรมีค่าเดียวกัน หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือค่าคงที่ทั้ง 4 ของคอลัมน์หนึ่งสามารถนำมาใช้ในการ

ทำนายเวลาคงค้างจากคอลัมน์อื่นๆ ได้ การศึกษานี้ได้ใช้แอลกอฮอล์เป็นสารตัวอย่าง ทว่าคอลัมน์ที่เคลือบคาร์โบเนกซ์นั้นเลือกใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย ทำการเคลือบพร้อมกัน 3 คอลัมน์ในสภาวะเดียวกัน ค่าคงที่ a, b, c และ d ของคอลัมน์ทั้ง 3 อัน สำหรับทำนายเวลาคงค้างสารแอลกอฮอล์ คือ

$$\text{คอลัมน์ที่ 1 } \ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -12.542 - 0.85n + \frac{2649.02}{T} + \frac{539.10n}{T} \tag{19}$$

$$\text{คอลัมน์ที่ 2 } \ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -12.698 - 0.79n + \frac{2672.85}{T} + \frac{515.69n}{T} \tag{20}$$

$$\text{คอลัมน์ที่ 3 } \ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -12.795 - 0.77n + \frac{2697.37}{T} + \frac{509.58n}{T} \tag{21}$$

ค่าคงที่ของคอลลัมน์ในสมการทั้ง 3 นั้นแตกต่างกันทั้งหมด หากมองจากตัวเลขในสมการแล้ว สมมุติฐานที่ตั้งไว้ข้างต้นที่ว่าค่าคงที่ของคอลลัมน์ที่เคลือบด้วยวัสดุหนึ่งเดียวกัน เคลือบบนคอลลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากันและให้ความหนาฟิล์มเท่ากันจะเป็นค่าเดียวกัน ทว่าในทางปฏิบัตินั้น คอลลัมน์เดียวกัน ทำการหาค่าคงที่ด้วยวิธีเดียวกันและด้วยคนเดียวกัน ค่าคงที่ที่ได้ยังแตกต่างกัน แต่ค่าที่ทำได้แม้จะแตกต่างกัน ก็ยังคงสามารถนำมาใช้ในการทำนายได้แม่นยำ ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะสมการ (1) นั้นเป็นสมการระนาบ หากข้อมูลใดข้อมูลหนึ่งเบี่ยงเบนไปเพียงเล็กน้อย จะส่งผลให้ระนาบขยับทั้งระนาบและค่าคงที่ที่ได้จะเปลี่ยนไปทั้งหมด ตารางที่ 4 เป็นผลสรุปการทำนายเวลาคงค้างแอลกอฮอล์ที่ชะออกจากคอลลัมน์ทั้ง 3 ด้วยสมการของตัวเอง ซึ่งให้ความแม่นยำในระดับที่น่าพอใจ ความคลาดเคลื่อนสูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 0.88 แต่โดยส่วนใหญ่ (ร้อยละ 78 ของข้อมูล) ให้ผลการทำนายคลาดเคลื่อนเท่ากับร้อยละ 0.2 หรือต่ำกว่า แต่เมื่อนำค่าคงตัวของคอลลัมน์ที่ 1 ไปใช้ในการทำนายเวลาคงค้างของแอลกอฮอล์ที่ชะออกจากคอลลัมน์อื่นๆ อีก 2 คอลลัมน์ ผลที่ได้สรุปไว้ในตารางที่ 5

ผลการทำนายที่สรุปไว้ในตารางที่ 5 นี้ พบว่า ร้อยละความผิดพลาดจากการใช้ค่าคงที่ของคอลลัมน์ที่ 1 ไปใช้ทำนายการเคลื่อนที่สารในอีก 2 คอลลัมน์ นั้นสูงมาก ความ

ผิดพลาดในการทำนายโดยส่วนใหญ่สูงเกินกว่าที่จะยอมรับได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือไม่สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารได้ อย่างไรก็ตามเนื่องจากคอลลัมน์ที่ใช้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางที่เล็กมาก Jennings [10] ได้รายงานว่าการควบคุมการผลิตคอลลัมน์ถึงแม้จะมีการควบคุมคุณภาพอย่างดีก็ตาม รัศมีคอลลัมน์นี้อาจจะเบี่ยงเบนจากค่าที่กำหนดไว้ประมาณ ± 5 ไมโครเมตร นอกจากนี้แล้ว ความหนาฟิล์มที่เคลือบอาจจะคลาดเคลื่อนได้ร้อยละ ± 5 สำหรับ static coating ที่ใช้กันในเชิงพาณิชย์ ทว่าวิธีการที่ใช้เคลือบวัสดุหนึ่งในห้องปฏิบัติการนี้เป็น dynamic coating ซึ่งให้ความหนาฟิล์มที่ควบคุมยากกว่าและคาดว่าความคลาดเคลื่อนน่าจะสูงกว่า static coating ความคลาดเคลื่อนของฟิล์มและเส้นผ่าศูนย์กลางคอลลัมน์นี้สามารถปรับแก้ได้ไม่ยาก Aryasuk and Krisnangkura [11] ได้ทำการปรับแก้ให้ได้ค่า a ที่ถูกต้อง สำหรับคอลลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางต่างๆ กัน ด้วยค่า $\Delta \ln \beta$ สำหรับคอลลัมน์ที่ไม่มีขั้ว เมื่อนำวิธีการของ Aryasuk and Krisnangkura มาใช้จะให้ได้ค่า a สำหรับคอลลัมน์ 2 และ 3 เป็น -12.640 และ -12.659 ตามลำดับ โดยค่า b, c และ d เป็นค่าคงที่ของคอลลัมน์ที่ 1 และสมการสำหรับทำนายสารของคอลลัมน์ 2 และ 3 เปลี่ยนเป็นสมการที่ (22) และสมการ (23) ตามลำดับ

$$\ln \left(\frac{t_R - t_M}{t_M} \right) = -12.640 - 0.85n + \frac{2649.02}{T} + \frac{539.10n}{T} \quad (22)$$

$$\ln \left(\frac{t_R - t_M}{t_M} \right) = -12.659 - 0.85n + \frac{2649.02}{T} + \frac{539.10n}{T} \quad (23)$$

ผลการคำนวณเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลลัมน์ที่ 2 และ 3 ด้วยสมการ (22) และ (23) นั้น ได้สรุปไว้ในตารางที่ 6 ความคลาดเคลื่อนในการทำนายลดลงอย่างมาก ร้อยละ 88 ของ ข้อมูล 50 รายการมีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่าร้อยละ ± 0.2 และค่าคลาดเคลื่อนสูงสุดเท่ากับร้อยละ 0.95

5. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองการทดสอบประสิทธิภาพของคอลลัมน์ที่เคลือบด้วยคาร์โบแว็กซ์ โดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันคือ น้ำ อะซิโตน เอทานอล และคลอโรฟอร์ม ความหนาของฟิล์มที่ได้จะอยู่ในช่วง 0.53 -0.85 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นช่วงที่ไม่สูงมาก

เมื่อใช้ค่าเพลาทฤษฎีเป็นตัวเปรียบเทียบ พบว่า เอทานอลเป็นตัวทำละลายที่จะให้คอลัมน์มีประสิทธิภาพ ดีที่สุด ให้ค่าเพลาทฤษฎี 4982-9789 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างต่ำ แต่ก็ยังสามารถใช้ในการหาค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์ ได้ดี จากการทดลองเคลือบคอลัมน์ด้วยคาร์โบแว็กซ์ 35000 แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์นั้นคงที่ สำหรับวัฏภาคนิ่งและสารถูกละลายคู่ใดๆ ดังนั้น การหาค่าคงที่สำหรับคอลัมน์ต่างๆ จึงทำได้สะดวกยิ่งขึ้น นั่นคือ เพียงแต่หาค่า a ค่าเดียวก็สามารถใช้ในการทำนายเวลาคงค้างและเอกลักษณ์สารได้

ตารางที่ 4 ผลการทำนายค่าเวลาค้างของแอลกอฮอล์ที่ระเหยออกมาจากคอลัมน์ทั้ง 3 อัน ที่อุณหภูมิต่างๆ

คอลัมน์ที่ 1

n	70 °ซ			75 °ซ			80 °ซ			85 °ซ			90 °ซ		
	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error
4	3.599	3.595	-0.10	3.571	3.575	0.11	3.522	3.523	0.02	3.508	3.508	0.01	3.490	3.489	-0.02
5	4.079	4.069	-0.26	3.945	3.952	0.17	3.821	3.820	-0.02	3.747	3.746	-0.02	3.682	3.680	-0.05
6	5.052	5.040	-0.25	4.687	4.707	0.43	4.403	4.404	0.03	4.202	4.204	0.05	4.042	4.039	-0.07
7	7.066	7.033	-0.47	6.185	6.224	0.63	5.551	5.551	0.01	5.079	5.084	0.09	4.720	4.716	-0.09
8	11.204	11.125	-0.71	9.194	9.267	0.80	7.817	7.803	-0.18	6.770	6.774	0.06	6.000	5.989	-0.19

คอลัมน์ที่ 2

n	70 °ซ			75 °ซ			80 °ซ			85 °ซ			90 °ซ		
	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error
4	3.701	3.701	0.00	3.640	3.639	-0.02	3.615	3.616	0.03	3.628	3.629	0.02	3.618	3.617	-0.01
5	4.148	4.145	-0.07	3.992	3.989	-0.06	3.894	3.896	0.05	3.854	3.855	0.03	3.802	3.800	-0.05
6	5.056	5.053	-0.05	4.691	4.691	-0.00	4.438	4.445	0.15	4.287	4.290	0.07	4.147	4.144	-0.08
7	6.924	6.912	-0.17	6.094	6.096	-0.03	5.506	5.521	0.28	5.118	5.126	0.16	4.799	4.791	-0.16
8	10.759	10.716	-0.40	8.910	8.909	-0.01	7.599	7.632	0.44	6.723	6.733	0.14	6.031	6.012	-0.32

คอลัมน์ที่ 3

n	70 °ซ			75 °ซ			80 °ซ			85 °ซ			90 °ซ		
	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error	t _{R(EXP)}	t _{R(PRE)}	%error
4	2.336	2.333	-0.14	2.328	2.332	0.18	2.322	2.322	0.00	2.324	2.324	0.00	2.324	2.324	-0.01
5	2.613	2.607	-0.23	2.547	2.552	0.20	2.499	2.498	-0.04	2.467	2.466	-0.04	2.440	2.439	-0.05
6	3.175	3.168	-0.21	2.985	2.993	0.27	2.842	2.844	0.07	2.740	2.740	-0.01	2.656	2.656	-0.01
7	6.924	6.912	-0.17	6.094	6.096	0.03	5.506	5.521	0.28	5.116	5.126	0.16	4.80	4.791	-0.16
8	10.759	10.716	-0.40	8.910	8.909	-0.01	7.599	7.632	0.44	6.723	6.733	0.14	6.03	6.012	-0.32

ตารางที่ 5 ผลการทำนายเวลาโค้งค้ำแอลกอฮอล์ที่ชะออกมาจากคอลัมน์ที่ 2 และ 3 ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยค่าคงที่ของคอลัมน์ที่ 1

n	k _r (%error) จากคอลัมน์ที่ 2				k _r (%error) จากคอลัมน์ที่ 3					
	70 °ซ	75 °ซ	80 °ซ	85 °ซ	90 °ซ	70 °ซ	75 °ซ	80 °ซ	85 °ซ	90 °ซ
4	3.745 (1.19)	3.674 (0.94)	3.636 (0.82)	3.652 (0.66)	3.636 (0.51)	2.367 (1.32)	2.360 (1.37)	2.339 (0.64)	2.342 (0.79)	2.339 (0.64)
5	4.238 (2.17)	4.061 (1.74)	3.835 (1.50)	3.900 (1.19)	3.835 (0.87)	2.678 (2.50)	2.608 (2.41)	2.467 (1.10)	2.501 (1.40)	2.467 (1.10)
6	5.249 (3.83)	4.838 (3.13)	4.210 (2.67)	4.376 (2.08)	4.210 (0.51)	3.318 (4.49)	3.107 (4.10)	2.708 (1.94)	2.807 (2.44)	2.708 (1.94)
7	7.326 (5.80)	6.397 (4.97)	4.914 (4.31)	5.292 (3.39)	4.914 (2.40)	4.630 (6.97)	4.108 (6.24)	3.161 (3.10)	3.394 (3.96)	3.161 (3.10)
8	11.588 (7.70)	9.525 (6.90)	6.241 (6.23)	7.051 (4.48)	6.241 (3.48)	7.323 (9.61)	6.117 (8.23)	4.014 (4.51)	4.523 (5.58)	4.014 (4.51)

ตารางที่ 6 ผลการทำนายเวลาโค้งค้ำของแอลกอฮอล์ที่ชะออกมาจากคอลัมน์ที่ 2 และ 3 ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยค่าคงที่ของคอลัมน์ที่ 1 ที่ทำการปรับแก้ค่าคงที่ a

n	k _r (%error) จากคอลัมน์ที่ 2				k _r (%error) จากคอลัมน์ที่ 3					
	70 °ซ	75 °ซ	80 °ซ	85 °ซ	90 °ซ	70 °ซ	75 °ซ	80 °ซ	85 °ซ	90 °ซ
4	3.702 (0.01)	3.639 (-0.04)	3.615 (-0.01)	3.627 (-0.03)	3.796 (-0.07)	2.334 (-0.08)	2.333 (0.20)	2.322 (-0.01)	2.323 (-0.03)	2.323 (-0.04)
5	4.148 (0.01)	3.990 (-0.06)	3.894 (0.00)	3.852 (-0.06)	4.135 (-0.17)	2.611 (-0.06)	2.554 (0.27)	2.498 (-0.04)	2.465 (-0.08)	2.437 (-0.31)
6	5.066 (0.19)	4.694 (0.06)	4.442 (0.09)	4.284 (-0.08)	4.774 (-0.29)	3.180 (0.16)	2.998 (0.42)	2.844 (0.07)	2.737 (-0.12)	2.651 (-0.19)
7	6.949 (0.35)	6.107 (0.22)	5.518 (0.21)	5.114 (-0.08)	5.977 (-0.52)	4.348 (0.45)	3.888 (0.55)	3.523 (0.29)	3.259 (-0.18)	3.054 (-0.38)
8	10.813 (0.51)	8.944 (0.38)	7.630 (0.41)	6.709 (-0.20)	3.796 (-0.89)	6.744 (0.95)	5.676 (0.42)	4.856 (0.21)	4.264 (-0.48)	3.814 (-0.71)

6. เอกสารอ้างอิง

1. Krisnangkura, K., Tancharoon, A., Konkao, C., and Jeyashoke, N., 1997, "An Alternative Method for the Calculation of Equivalent Chain Length or Carbon Number of Fatty Acid Methyl Esters in Gas Chromatography", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 35, pp. 329-332.
2. Kovats, E., 1958, "Gas Chromatographic Characterization of Organic Compounds, Part 1. Retention Indices of Aliphatic Halides, Alcohols, Aldehydes and Ketones", *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 41, pp. 1915-1932.
3. Miwa, T.K., Micolajczak, K.L., Earle, F.R., and Wolff, I. A., 1960, "Gas Chromatographic Characterization of Fatty Acids: Identification Constants for Mono and dicarboxylic methyl esters", *Analytical Chemistry*, Vol. 32, pp. 1739-1742.
4. Woodford, E.P. and van Gent, C.M., 1960, "Gas-Liquid Chromatography of Fatty Acid Methyl Esters: the "Carbon-number" as a Parameter for Comparison of Columns", *Journal Lipid Research*, Vol. 1, pp. 188-190.
5. Jennings, W., 1974, *Gas Chromatography with Glass Capillary Columns*, Edited by Academic Press, California, pp. 31-60.
6. James, A.T. and Martin, A.J.P., 1952, "Gas-Liquid Partition Chromatography: the Separation and Microestimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid," *Biochemical Journal*, Vol. 50, pp. 679-690.
7. Ettre, L.S., 1975, "Separation Values and Their Utilization in Column Characterization, I. The Meaning of the Separation Values and Their Relationship to Other Chromatographic Parameters", *Chromatographia*, Vol. 8, pp. 291-299.
8. Golay, M.J.E., 1978, *Theory and Practice of Gas Partition Chromatography with Coated Capillaries*, Edited by Jennings, W., Academic Press, New York, p. 17.
9. ชนิดา พรหมจันทร์, 2545, "การจำลองกระบวนการกำจัดกลิ่นของน้ำมันบริโภคด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี : การศึกษาความเป็นไปได้เบื้องต้น", วิทยานิพนธ์ระดับบัณฑิตศึกษา, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.
10. Jennings, W., Mittlefehldt, E., and Stremple, P., 1997, *Analytical Gas Chromatography 2nd Ed.*, Academic Press, San Diego, p.17.
11. Aryasuk, K. and Krisnangkura, K., 2003, "Prediction of Gas Chromatographic Retention Times of Capillary Columns of Different Inside Diameters", *Journal of Separation Science*, Vol. 26, pp. 1688-1692.