

พลังงานอิสระของการดูดซับกับการแยกสารในคอลัมน์แก๊สโซลิดขนาดสั้น

ภัทรภรณ์ แก้วกุล¹ และ คณิต กฤษณังกูร²

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี 83 หมู่ 8 ท่าข้าม บางขุนเทียน กรุงเทพฯ 10150

รับเมื่อ 15 มีนาคม 2549 ตอรับเมื่อ 1 กุมภาพันธ์ 2550

บทคัดย่อ

แก๊สโซลิดโครมาโตกราฟีได้รับความนิยมในการแยกแก๊สอินทรีย์และสารอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กๆ สำหรับสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ค่าพลังงานอิสระของการดูดซับนั้นสูงมาก นั่นคือ แรงยึดเหนี่ยวสารกับคอลัมน์สูงมาก และการชะสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ออกจากคอลัมน์ต้องใช้อุณหภูมิคอลัมน์สูงมากหรือใช้เวลายาวนาน ซึ่งถือเป็นจุดด้อยของคอลัมน์แบบ GSC ในการแยกสารอินทรีย์โมเลกุลขนาดใหญ่ จากการศึกษาโดยการแยกค่าพลังงานอิสระของการดูดซับสารออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนของหมู่ฟังก์ชัน (ΔG_0) กับหมู่เมทิลีน (δG) ทำให้ทราบว่าพลังงานอิสระที่เกิดจากหมู่เมทิลีนนั้นมีค่าสูงคือ -0.549 กิโลแคลอรีต่ออะตอมคาร์บอน ในคอลัมน์ความยาว 50 ซม. แต่ใน GLC (คอลัมน์ BP-1) ค่าพลังงานอิสระของหมู่เมทิลีนนั้นมีค่าต่ำกว่าคือ -0.332 กิโลแคลอรีต่ออะตอมคาร์บอน การศึกษานี้ได้นำเอาค่าพลังงานอิสระของหมู่เมทิลีนที่สูงนี้มาใช้ประโยชน์ โดยลดความยาวคอลัมน์ลง เพื่อแยกสารนอร์อัลเคน (n -alkanes; C_{12} - C_{18}) และกรดไขมันแอลกอฮอล์สายยาว (linear saturated fatty alcohols; C_{22} - C_{34}) จากไซรัข้าวได้ด้วยคอลัมน์ที่มีความยาวเพียง 20 ซม.

คำสำคัญ : แก๊สโซลิดแคปิลลารีคอลัมน์ / ความยาวคอลัมน์ / ค่าทางเทอร์โมไดนามิก

¹ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

² รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

Free Energy of Adsorption and Separation in Ultra-short Gas Solid Chromatographic Column

Phattaraporn Kaewkool¹ and Kanit Krisnangkura²

King Mongkut's University of Technology Thonburi, 83 Moo 8 Thakham, Bangkuntien, Bangkok 1016

Received 15 March 2006 ; accepted 1 February 2007

Abstract

Gas solid chromatography (GSC) has been widely used for separation of permanent gases and small organic compounds. For larger organic compounds, their free energies of adsorption are very high. Therefore, very high temperature or very long time is required to elute these compounds out of the GSC column. This is the major drawback of GSC. When the standard free energy of adsorption was subdivided into two parts, the free energy contributed from the functional group (ΔG_0) and the free energy contributed from the methylene group (δG), it is found that δG is very high (-0.549 Kcal/carbon atom) while the δG of BP1 column is only -0.332 Kcal/carbon atm. The high value of δG is considered to be advantageous that larger organic compounds can be separated on a short or ultra-short column. Normal alkanes (C_{12} - C_{18}) and fatty alcohols (C_{22} - C_{34}) from rice bran wax are used as models for the separations on an ultra-short (20 cm.) GSC column.

Keywords : Gas Solid Capillary Columns / Column Length / Thermodynamic Potential

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

² Associate Professor, Division of Biochemical Technology, School of Bioresources and Technology.

1. บทนำ

คอลัมน์แบบท่อเปิดผนังพรุน (porous layer open tubular, PLOT) ถูกพัฒนานำมาใช้แทนคอลัมน์แบบแพค (packed column) ในระบบแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของแข็ง (Gas Solid Chromatography; GSC) โดย Golay ในปี ค.ศ. 1958 [1] วัตถุประสงค์หนึ่งหรือสารดูดซับจะอยู่บนผนังท่อที่มีความพรุนอันเกิดจากการกัดกร่อนด้วยสารเคมีหรือการตกตะกอนของของแข็งต่างๆ เช่น ซิลิกา (silica) หรือผลึกของสารเคมี ในปี ค.ศ. 1962 Mohnke และ Saffert [2] นำซิลิกามาใช้เป็นสารดูดซับในคอลัมน์แบบ PLOT เนื่องจากผิวซิลิกามีความเฉื่อย และไม่ทำปฏิกิริยากับสารมีชื่อทางการค้าคือ GS-GasPro ของบริษัท J&W Scientific และ Silica PLOT ของบริษัท Chrompack นำไปใช้แยกแก๊ส สารนอร์มัลแอลเคนสายสั้นๆ (light n -alkanes; C_1 - C_{10}) หรือสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก [3]

การเคลื่อนที่ของสารในโครมาโตกราฟีเป็นปรากฏการณ์ที่ค่อนข้างซับซ้อน การอธิบายพฤติกรรมของการเคลื่อนที่ของสารในโครมาโตกราฟีนั้น สามารถอธิบายได้โดยใช้ทฤษฎีเพลท (plate theory; Martins และ Syngé) [4] และทฤษฎีอัตราเร็ว (rate theory; van Deemter และคณะ) [5] ทั้งสองทฤษฎีจะช่วยเสริมให้เข้าใจโครมาโตกราฟีได้ดีขึ้น ซึ่งทฤษฎีเพลทของ Martins และ Syngé [4] นั้นเข้าใจได้ง่ายสำหรับนักเคมีทั่วไป และ Martins [6] ได้แยกพลังงานอิสระมาตรฐานของการละลาย (free energy of solution; (ΔG^0)) ของสารนอร์มัลแอลเคนและสารที่มีหมู่ฟังก์ชันอื่นออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนของหมู่ฟังก์ชัน (functional group; (ΔG_0)) กับไฮโดรคาร์บอน (methylene group; δG) ดังสมการที่ (1) เมื่อ z คือจำนวนคาร์บอน

$$\Delta G^0 = \Delta G_0 + z\delta G \quad (1)$$

จากสมการที่ 1 Krisnangkura และคณะ [7] นำมาเชื่อมความสัมพันธ์กับค่า K (สัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย, distribution constant) และกระจายออกในเทอมของอุณหภูมิศาสตร์ดังสมการที่ (2) ทำให้สามารถทำนายการเคลื่อนที่ของสารในโครมาโตกราฟีที่อุณหภูมิ

ต่างๆ ได้อย่างแม่นยำและถูกต้อง และนำไปใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารโดยไม่ใช้สารอ้างอิงได้แก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว (Gas Liquid Chromatography; GLC)

$$\ln k = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} \quad (2)$$

$$\text{โดย } a = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta, \quad b = \frac{\delta S}{R},$$

$$c = -\frac{\Delta H_0}{R} \quad \text{และ} \quad d = -\frac{\delta H}{R}$$

สมการที่ (2) นี้ ภัทรภรณ์ และ คณิต [8] พบว่าสามารถนำมาใช้กับ GSC ได้ แต่ค่าคงตัวของสมการใน GSC จะเปลี่ยนตามความยาวคอลัมน์ และค่าพลังงานอิสระใน GSC มีค่าติดลบมากกว่า GLC มาก ดังนั้นการชะสารออกจากคอลัมน์ GSC จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่ามาก เพื่อให้ชะสารออกมาในเวลาใกล้เคียงกับ GLC ทว่าสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ อุณหภูมิที่ใช้นั้นสูงกว่าขีดจำกัดของเครื่อง GC และคอลัมน์ และส่งผลให้ GSC ไม่สามารถจะใช้กับสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ได้ แต่ GSC โดยทั่วไปจะทนอุณหภูมิได้สูง มี bleeding ต่ำ เหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารที่มีปริมาณต่ำมากๆ ดังนั้น อายุการใช้งานของคอลัมน์ GSC น่าจะใช้ได้ยาวนานกว่า จากการวิเคราะห์ค่าพลังงานอิสระของการดูดซับของหมู่เมทิลีนของสารนอร์มัลแอลเคน พบว่าค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนนี้มีค่าสูงกว่าคอลัมน์ของ GLC มาก ดังนั้นการแยกสารนอร์มัลแอลเคนหรือสารในอนุกรมฟังก์ชันอื่นที่มีจำนวนคาร์บอนต่างกันเพียง 1 คาร์บอน จะต้องใช้พลังงานที่ต่างกันค่อนข้างมากซึ่งอาจจะมองเป็นข้อดีหรือข้อด้อยของคอลัมน์ GSC ได้

การศึกษานี้มีมุมมองในแง่ดีของคอลัมน์ GSC คือ มีอำนาจการแยกสารต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีนที่สูง การชะสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ให้ออกจากคอลัมน์ในเวลาที่เหมาะสมสามารถทำได้โดยการลดขนาดความยาวของคอลัมน์ลงให้มีขนาดสั้นมากๆ

2. ทฤษฎีการเคลื่อนที่ของสารใน GLC

Martin [6] ได้แบ่งค่าพลังงานอิสระมาตรฐาน (ΔG^0) ของการละลายของสารในอนุกรมฟังก์ชันเดียวกันออกเป็นสองส่วนดังสมการที่ (1)

จากความรู้พื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

ΔH^0 คือ เอนทัลปีมาตรฐานของการละลาย (standard enthalpy of solution) และ ค่า ΔS^0 คือ ค่าเอนโทรปีมาตรฐานของการละลาย (standard entropy of solution)

เมื่อแทนค่าสมการที่ (3) ในสมการที่ (1) จะได้

$$\Delta G^0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 + z\delta H - zT\delta S \quad (4)$$

$$\text{หรือ } \Delta G^0 = (\Delta H_0 + z\delta H) - (T\Delta S_0 + zT\delta S) \quad (5)$$

และหากสมมติให้การโอนถ่ายสารระหว่าง 2 ภูมิภาคอยู่ในสภาวะใกล้เคียงสมดุลมากๆ การนำสมการสมดุลยภาพมาใช้ไม่ก่อให้เกิดความคลาดเคลื่อนมากนัก จะได้

$$\Delta G^0 = RT \ln k \quad (6)$$

แทนค่าสมการที่ (5) ลงในสมการที่ (6) จะได้

$$\ln k = - \frac{(\Delta H_0 + z\delta H) - T(\Delta S_0 + z\delta S)}{RT} \quad (7)$$

หรือ

$$\ln k = - \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{z\delta H}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} + \frac{z\delta S}{R} - \ln \beta \quad (8)$$

$$\text{หรือ } \ln k = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} \quad (2)$$

โดย $K = \beta k$, เมื่อ β เป็นอัตราส่วนของภูมิภาคเคลื่อนที่ต่อภูมิภาคนิ่ง และ k คือตัวประกอบคงค้าง (retention factor)

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (9)$$

$$\text{โดย } a = - \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta, \quad b = \frac{\delta S}{R},$$

$$c = - \frac{\Delta H_0}{R} \quad \text{และ} \quad d = - \frac{\delta H}{R}$$

สมการที่ (2) หรือ (8) เป็นสมการที่โยงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาคงค้างหรือตัวประกอบคงค้างกับพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งถูกนำมาใช้ทำนายการเคลื่อนที่ของสารและใช้วิเคราะห์เอกลักษณ์สารได้แม่นยำ

หากการอนุโลมให้นำทฤษฎีทาง GLC มาใช้กับ GSC สมการที่ (2) หรือ (8) ก็น่าจะใช้ทำนายการเคลื่อนที่ของสารใน GSC ได้แม่นยำเช่นกัน โดยเทอมต่างๆ ในอุณหพลศาสตร์ของสมการที่ (2) นั้นจะเปลี่ยนชื่อจากการละลายเป็นการดูดซับ

3. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 สารตัวอย่าง

สารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ สารนอร์มัลแอลเคน (C_8-C_{18}) และกรดไขมันแอลกอฮอล์ ($C_{24}-C_{30}$) เป็นสารมาตรฐานจากบริษัทซิกมา เคมิคอล (เซนทลูส สหรัฐอเมริกา)

3.2 แก๊สโครมาโตกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีรุ่น Shimadzu 14A มีตัวตรวจวัดแบบเปลวไอออนเซชัน (Flame Ionization Detector; FID) ต่อพ่วงกับเครื่องประมวลผล C-R4A (ทั้งหมดของบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น) การแยกวิเคราะห์สารทำโดยใช้คอลัมน์แบบแคพิลลารี (PLOT) ได้แก่ คอลัมน์ GS-GasPro ขนาดความยาว 50 ซม. และ 20 ซม. เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.32 มม. จากบริษัท J&W Scientific (สหรัฐอเมริกา) โดยต่อปลายอินเจคเตอร์ด้วยคอลัมน์เปล่า (hollow capillary) ขนาดความยาว 15 ซม. เส้นผ่าศูนย์กลาง 0.05 มม. เพื่อเพิ่มความดันลด (pressure drop) ส่วนฉีดสาร (injector) แบบ split-splitless อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน (แก๊สดำพา) 0.7-1.5 มล./

นาที่ และอุณหภูมิของอินเจคเตอร์และตัวตรวจวัด (detector) 300 °ซ

3.3 การหาค่าคงที่ a, b, c และ d ของคอลัมน์

ค่าคงตัวทั้ง 4 (a, b, c และ d) หาตามวิธีของ Krisnangkura และคณะ [7] โดยการฉีดสารมาตรฐานนอร์มัลแอลเคน (C_8-C_{12}) ที่อุณหภูมิคงที่ 160-180 °ซ ห่างกันช่วงละ 5 °ซ

เมื่อกำหนดให้จำนวนคาร์บอน (z) คงที่ สมการที่ (2) จะลดรูปลงเหลือ

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

โดยที่ $a' = a + bz$ (11)

$$b' = c + dz \quad (12)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง a' กับ z จะได้จุดตัดแกน y เท่ากับ a และความชันเท่ากับ b และเมื่อเขียนกราฟระหว่าง b' กับ z จะได้จุดตัดแกน y เท่ากับ c และความชันเท่ากับ d

เมื่อพิจารณาให้อุณหภูมิคงที่ สมการที่ (2) จะลดรูปลงเหลือ

$$\ln k = a'' + b'' z \quad (13)$$

โดยที่ $a'' = a + \frac{c}{T}$ (14)

$$b'' = b + \frac{d}{T} \quad (15)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง a'' กับ $1/T$ จะได้จุดตัดแกน y เท่ากับ a และความชันเท่ากับ c และเมื่อเขียนกราฟระหว่าง b'' กับ $1/T$ จะได้จุดตัดแกน y เท่ากับ b และความชันเท่ากับ d

อย่างไรก็ตาม ค่าคงตัวทั้ง 4 สามารถคำนวณค่าได้ง่ายโดยแทนค่าเวลาคงค้าง อุณหภูมิ และจำนวนคาร์บอนที่ได้ใส่ลงใน Microsoft Excel (version 8.0) ดังแสดงไว้ในผลการทดลองตารางที่ 1

3.4 การหาค่า ΔG_0 และค่า δG ของสารนอร์มัลแอลเคนที่แยกคอลัมน์บนแก๊สโซลิดแคปิลลารี

จากค่าคงตัวทั้ง 4 (a, b, c และ d) ของคอลัมน์ที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาค่า ΔG_0 และ δG เมื่อนำค่า a, b, c และ d ของสมการที่ (2) และสมการที่ (3) แทนลงในสมการที่ (1) ได้สมการที่ (16) คือ

$$\Delta G^0 = (-cR) - (a + \ln \beta)RT + z(-dR - bRT) \quad (16)$$

เมื่อค่า ΔG_0 คือ $(-cR) - (a + \ln \beta)RT$ และค่า δG คือ $(-dR - bRT)$

ในทางปฏิบัติค่า $\ln \beta$ ของคอลัมน์แก๊สโซลิดนั้นหาไม่ได้ ดังนั้น ΔG_0 จึงหาค่าไม่ได้

3.5 การเตรียมกรดไขมันแอลกอฮอล์จากไซรัข้าว

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis) ของกรดไขมันแอลกอฮอล์จากไซรัข้าวเตรียมโดยใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งไซรัข้าว 0.1 กรัม ใส่หลอดทดลองฝาเกลียว (screw cap tube) ขนาดประมาณ 20 มล. เติมโทลูอีน (toluene) 10 มล. แล้วเขย่าให้เข้ากัน ตูบสารละลายมา 3 มล. ใส่หลอดทดลองฝาเกลียวขนาดประมาณ 20 มล. อีกหลอดเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1 N NaOH ในเอทานอล 80 เปอร์เซ็นต์) 5 มล. ปิดฝาให้แน่นเขย่าให้เข้ากัน อุณหภูมิปฏิกิริยาในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath) ที่อุณหภูมิ 80 °ซ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยกวนตลอดเวลา ตั้งทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (1 N Na_2CO_3 ในน้ำกลั่น) อุณหภูมิ 10 มล. เขย่าให้เข้ากัน เหยียงให้แยกชั้นด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ใช้

พาสเจอร์บีเปิดค่อยๆ ดูดซับบนไส้ในหลอดทดลองขนาด 10 มล. หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น 1 มล. 2-3 ครั้ง เติมผงโซเดียมซัลเฟตปลอดน้ำ ($\text{anh.Na}_2\text{SO}_4$) ลงไปเล็กน้อยเพื่อดูน้ำที่ติดค้างออก เขย่าและตั้งทิ้งไว้สักครู่สารละลายจะใส เก็บส่วนใสใส่หลอดทดลองอันใหม่แล้วนำไปทำให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ต่อไป

4. ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 ค่าคงตัวของคอลัมน์สั้น

ค่าคงตัวทั้ง 4 (a, b, c และ d) ของคอลัมน์ GS-GasPro (ความยาว 50 ซม.) แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (lnk) ของสารนอร์มัลแอลเคนที่แยกบนคอลัมน์ GS-GasPro (50 ซม. x 0.32 มม.) ที่อุณหภูมิ 160-180 °ซ

z	Natural logarithm of retention factor (lnk)					Intercept (a')	Slope (b')	R ²
	160 °ซ	165 °ซ	170 °ซ	175 °ซ	180 °ซ			
	2.309*	2.282*	2.257*	2.231*	2.207*			
8	1.440	1.288	1.131	0.970	0.810	-12.864	6198.77	1.0000
9	2.163	1.991	1.817	1.638	1.464	-13.686	6867.40	1.0000
10	2.872	2.675	2.490	2.295	2.103	-14.507	7529.21	0.9999
11	3.595	3.377	3.180	2.966	2.756	-15.342	8203.55	0.9998
12	4.312	4.073	3.858	3.629	3.398	-16.284	8922.05	0.9998
Intercept a''	-4.300	-4.277	-4.323	-4.346	-4.363	-6.041 (a)	761.47 (c)	0.8945
Slope b''	0.718	0.696	0.682	0.665	0.647	-0.850 (b)	678.27 (d)	0.9976
R ²	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9996	0.9999	

* $1/T \times 10^3$ (K⁻¹)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2) จะได้

$$\ln k = -6.041 - 0.850z + \frac{761.47}{T} + \frac{678.27z}{T} \quad (17)$$

เมื่อนำสมการที่ (17) นี้ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ GS-GasPro ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลดังแสดงในตารางที่ 2 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.134 นาที หรือคิดเป็นร้อยละ 1.11 นั่นคือ GSC เมื่อใช้คอลัมน์ขนาดสั้นมากๆ มาแยกสารยังคงสามารถใช้ทฤษฎีการทำนายสารของ GLC ที่เสนอโดย Krisnangkura และคณะ [7] ได้ แต่ GSC ค่าคงตัวทั้ง 4 ของคอลัมน์

GSC มีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามความยาวของคอลัมน์ [8] ซึ่งใน GLC ค่าคงตัวทั้ง 4 ของคอลัมน์จะไม่เปลี่ยนแปลงตามความยาวคอลัมน์ [9]

และเมื่อวิเคราะห์ในรูปของค่าพลังงานอิสระจะได้ค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนสำหรับสารนอร์มัลออกเทน (z=8) ที่อุณหภูมิ 200 °ซ เท่ากับ -4.39 กิโลแคลอรีต่อโมล เปรียบเทียบกับค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนของคอลัมน์ GS-GasPro ความยาว 2 ม. รายงานโดยภัทรภรณ์และคณิต [8] ดังสมการทำนายค่าเวลาคงค้างของสารสมการที่ (18)

$$\ln k = -1.610 - 1.106z - \frac{1161.03}{T} + \frac{810.53z}{T} \quad (18)$$

ซึ่งคำนวณค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนของสารนอร์มัลออกเทนที่อุณหภูมิ 200 °ซ ได้เท่ากับ -4.56 กิโลแคลอรีต่อโมล

จากการเปรียบเทียบค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนของคอลัมน์ GSC ที่มีขนาดความยาวสั้นลง พบว่าค่าพลังงานอิสระที่ต้องใช้ในการชะหมู่เมทิลีนออกจากคอลัมน์นั้นลดลงจาก -0.570 กิโลแคลอรีต่ออะตอมคาร์บอนในคอลัมน์ความยาว 2 ม. เหลือ -0.549 กิโลแคลอรีต่ออะตอมคาร์บอน ในคอลัมน์ความยาว 50 ซม. ซึ่งใน GLC ค่าพลังงานอิสระที่ต้องใช้ในการชะหมู่เมทิลีนออกจากคอลัมน์จะมีค่าเท่ากับ -0.332 กิโลแคลอรีต่ออะตอมคาร์บอน ในคอลัมน์ BP-1 ความยาว 25 ม. รายงานโดย Aryasuk และ Krisnangkura [10] และเมื่อเปรียบเทียบ GLC กับ GSC จะเห็นได้ชัดเจนว่าค่าพลังงานอิสระที่

ต้องใช้ในการชะหมู่เมทิลีนออกจากคอลัมน์นั้นแตกต่างกันมาก นั่นคือ ใน GSC เมื่อความยาวคอลัมน์สั้นลงค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนจะลดลงเป็นผลให้อุณหภูมิในการชะสารออกจากคอลัมน์ลดต่ำลง

การศึกษานี้ได้พิจารณาแยกค่าพลังงานอิสระของการดูดซับ (free energy of adsorption; ΔG°) ของสารออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนของหมู่ฟังก์ชัน (ΔG_0) กับหมู่เมทิลีน (δG) ทำให้ทราบว่าแรงที่ยึดเหนี่ยวสารในคอลัมน์ GSC มาจากหมู่เมทิลีนมากจึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมากในการชะสารออกจากคอลัมน์ และด้วยข้อจำกัดอุณหภูมิของเครื่อง GC ทำให้คอลัมน์ GSC ไม่สามารถแยกสารอินทรีย์โมเลกุลขนาดใหญ่ได้ แต่เมื่อลดความยาวคอลัมน์ลงนับร้อยเท่าเวลาคงค้างสาร ณ อุณหภูมิเดียวกันก็ลดลงเป็นร้อยเท่าเช่นกัน สารอินทรีย์โมเลกุลขนาดใหญ่จึงถูกชะออกจากคอลัมน์ในเวลาที่เหมาะสม

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารออร์มีแอลเคน (C_8-C_{12}) ที่แยกบนคอลัมน์ GS-GasPro (50 ซม. x 0.32 มม.) ที่อุณหภูมิ 160-180 °ซ

z	อุณหภูมิ														
	160 °ซ ($t_M = 0.464$)			165 °ซ ($t_M = 0.476$)			170 °ซ ($t_M = 0.480$)			175 °ซ ($t_M = 0.482$)			180 °ซ ($t_M = 0.490$)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
8	2.42	2.44	0.60	2.20	2.20	-0.22	1.97	1.96	-0.41	1.75	1.75	0.00	1.59	1.60	0.53
9	4.50	4.50	0.12	3.96	3.93	-0.65	3.43	3.40	-0.90	2.96	2.95	-0.42	2.61	2.61	0.05
10	8.67	8.73	0.74	7.38	7.43	0.64	6.27	6.25	-0.26	5.27	5.28	0.18	4.50	4.54	0.76
11	17.36	17.39	0.14	14.41	14.46	0.31	12.02	11.89	-1.11	9.84	9.79	-0.45	8.50	8.22	0.30
12	35.09	35.10	0.04	28.44	28.58	0.51	23.23	23.02	-0.89	18.64	18.57	-0.36	15.15	15.26	0.76

$$\% \Delta = [t_R(\text{cal}) - t_R(\text{exp})] / t_R(\text{exp}) \times 100, \quad t_R(\text{cal}) = kt_M + t_M$$

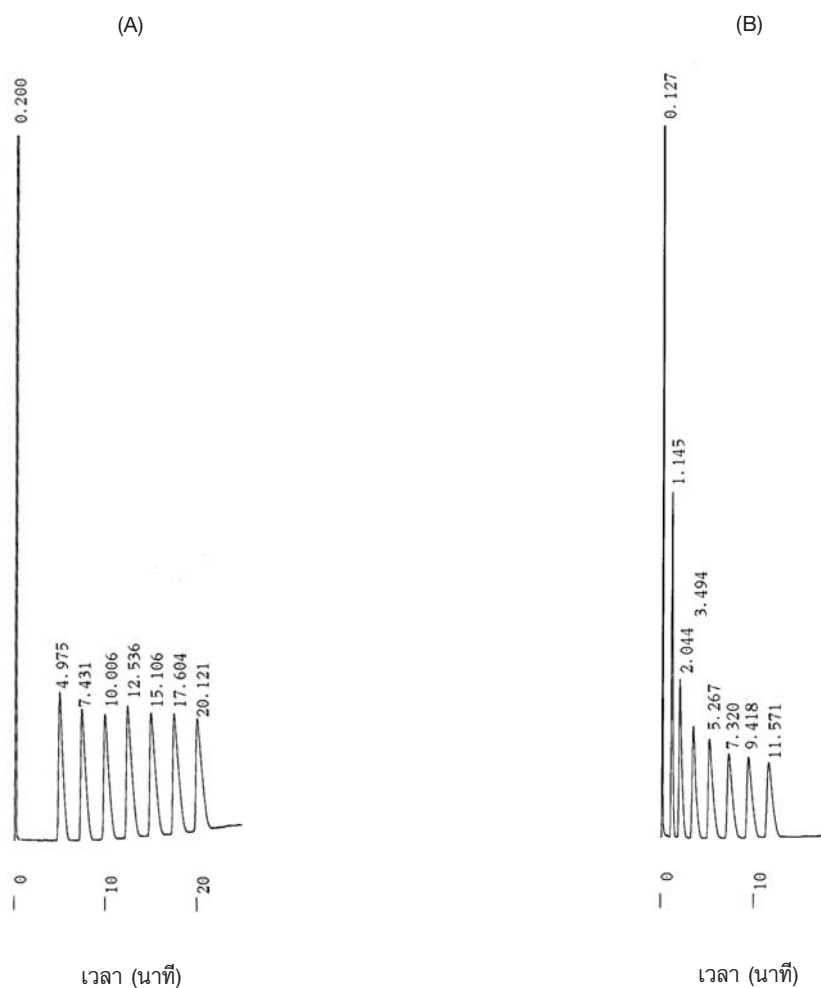
4.2 ผลการนำคอลัมน์ GSC ขนาดสั้นไปใช้ในการแยกสารโมเลกุลขนาดใหญ่

ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นว่าค่าคงตัวทั้ง 4 ของคอลัมน์ GSC นั้นมีค่าสูง การชะสารออกจากคอลัมน์จึงใช้เวลานานมาก ค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลินที่สูงนี้เป็นตัวชี้บอกว่าสารในอนุกรมฟังก์ชันเดียวกัน (homologous series) ที่มีจำนวนคาร์บอนต่างกันเพียงหนึ่งคาร์บอนนั้นต้องใช้เวลาระยะต่างกันมาก และเพื่อลดระยะเวลาที่ต่างกันมากนี้จึงสามารถทำได้ 2 วิธีคือ เพิ่มอุณหภูมิ หรือลดความยาวคอลัมน์ลง การศึกษานี้เลือกใช้การลดความยาวคอลัมน์ลงเหลือเพียง 20 ซม. มาใช้ในการแยกสารนอร์มัลแอลเคนสายยาว (long chain; $C_{12}-C_{18}$) ที่โปรแกรมอุณหภูมิ 160-260 °ซ Initial hold time 2 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที ดังโครมาโตแกรมรูปที่ 1(A)

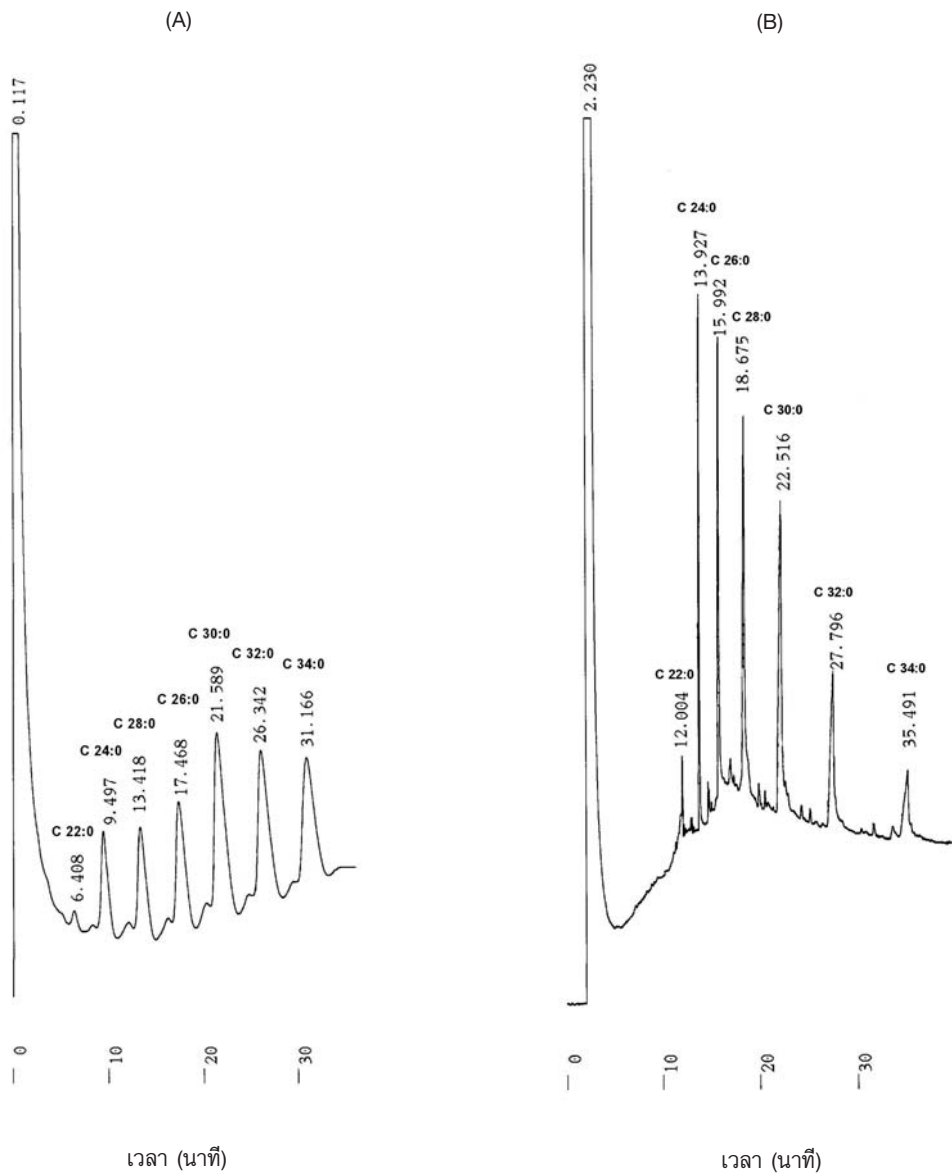
อย่างไรก็ตาม เวลาคงค้างสารนี้ยังคงลดลงได้อีกด้วยการเพิ่มอุณหภูมิสูง การตัดคอลัมน์ให้สั้นลงอีกจะเป็นการลำบากในการใช้งาน การตัดแปลงผิวคอลัมน์เพื่อเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานอิสระของการดูดซับ (ให้ลดลง) น่าจะเป็นทางออกอีกทางหนึ่ง เมื่อนิโคตารีนเฮกซิลไตรเมทิลซิลิลไตรฟลูออโรอะเซตามิด (N,O-Bis(Trimethylsilyl)-Trifluoroacetamide ; BFTSA) ซึ่งเป็นตัวซิลิลเลตติ้ง (silylating agent) เข้าไปในคอลัมน์ สารตัวนี้จะเข้าไปปิดหมู่ไฮดรอกซีของซิลิกอนทำให้ผิวคอลัมน์ลดความเป็นขั้วลง

พลังงานอิสระของการดูดซับสารนอร์มัลแอลเคนน่าจะลดลงและถูกชะออกจากคอลัมน์ได้เร็วขึ้น ทางพีค (tailing) อาจหายไป [11] ผลการทดลองพบว่าคอลัมน์ GS-GasPro ขนาดความยาว 20 ซม. สามารถแยกสารนอร์มัลแอลเคนสายยาว ($C_{12}-C_{18}$) ที่อุณหภูมิต่ำลงดังที่คาดคะเนไว้คือที่โปรแกรมอุณหภูมิ 140-250 °ซ initial hold time 2 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที ดังโครมาโตแกรมรูปที่ 1(B) และใช้เวลาสั้นลงมาก

ยิ่งไปกว่านั้นยังสามารถแยกสารในอนุกรมอื่นที่มีความมีขั้ว (polar) มากกว่าสารนอร์มัลแอลเคนได้ นั่นคือกรดไขมันแอลกอฮอล์สายยาว (linear saturated fatty alcohols; $C_{22}-C_{34}$) จากไซรัข้าวได้ดีมาก ที่โปรแกรมอุณหภูมิ 220-300 °ซ initial hold time 2 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2.5 °ซ/ต่อนาที ดังโครมาโตแกรมรูปที่ 2 (A) ซึ่งประกอบด้วย docosanol (C_{22}) 0.86 เปอร์เซ็นต์, tetracosanol (C_{24}) 8.78 เปอร์เซ็นต์ hexacosanol (C_{26}) 11.63 เปอร์เซ็นต์ octacosanol (C_{28}) 15.08 เปอร์เซ็นต์ triacontanol (C_{30}) 24.47 เปอร์เซ็นต์ docontanol (C_{32}) 20.33 เปอร์เซ็นต์ และ tetracontanol (C_{34}) 18.85 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และรูปที่ 2 (B) เปรียบเทียบให้เห็นโครมาโตแกรมของสารชนิดเดียวกันที่แยกบนคอลัมน์ BP-1 (0.1 มม. x 12 ม.) ที่สภาวะโปรแกรมอุณหภูมิ 200 - 300 °ซ initial hold time 3 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที



รูปที่ 1 โครมาโตแกรมของสารนอร์อัลเคน (C₁₂-C₁₈) ที่แยกบนคอลัมน์ GS-GasPro (0.32 มม. x 20 ซม.)
 (A) ที่สภาวะโปรแกรมอุณหภูมิ 160-260 °ซ initial hold time 2 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที
 เมื่อไม่มีการตัดแปลงฟิวคอลัมน์
 (B) ที่สภาวะโปรแกรมอุณหภูมิ 140-250 °ซ initial hold time 2 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที
 เมื่อมีการตัดแปลงฟิวคอลัมน์ด้วย BFTSA
 ต่อปลายอินเจคเตอร์ด้วยคอลัมน์เปล่า (0.05 มม. x 15 ซม.) อุณหภูมิอินเจคเตอร์และดีเทคเตอร์
 260 °ซ ฉีดสาร 1 ไมโครลิตร



รูปที่ 2 โครมาโตแกรมของกรดไขมันแอลกอฮอล์จากไซร่าข้าว

- (A) แยกบนคอลัมน์ GS-GasPro (0.32 มม. x 20 ซม.) ที่สภาวะโปรแกรมอุณหภูมิ 220- 300 °ซ initial hold time 2 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที และต่อปลายอินเจคเตอร์ด้วยคอลัมน์เปล่า (0.05 มม. x 15 ซม.) อุณหภูมิอินเจคเตอร์และดีเทคเตอร์ 300 °ซ ฉีดสาร 1 ไมโครลิตร
- (B) แยกบนคอลัมน์ BP-1 (0.1 มม. x 12 ม.) ที่สภาวะโปรแกรมอุณหภูมิ 200 - 300 °ซ initial hold time 3 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที อุณหภูมิอินเจคเตอร์และดีเทคเตอร์ 300 °ซ ฉีดสาร 1 ไมโครลิตร

5. สรุปผลการทดลอง

การเคลื่อนที่ของสารในคอลัมน์ขนาดสั้นของ GSC นั้นสามารถใช้สมการ GLC ที่เสนอโดย Krisnangkura และคณะ [7] ได้ แต่ค่าคงตัวของสมการใน GSC จะเปลี่ยนแปลงตามความยาวคอลัมน์ ซึ่งค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีน (ΔG) ใน GSC มีค่าลดลงเมื่อคอลัมน์มีขนาดสั้นลง ทำให้สามารถแยกสารในหม้อนุกรมนอร์มัลแอลเคนสายยาว และกรดไขมันแอลกอฮอล์จากไซรัข้าวได้อย่างไรก็ตามคอลัมน์ขนาดสั้นมักจะมีปัญหาในเรื่องของความดัน ดังนั้นจึงต้องระวังให้มาก

ค่าพลังงานอิสระนี้น่าจะนำมาใช้ประโยชน์ในเชิงพัฒนาคอลัมน์ในระบบ GSC กล่าวคือ ค่าพลังงานอิสระมาตรฐาน (ΔG^0) ต่ำ สารจะถูกชะออกจากคอลัมน์ได้รวดเร็วเมื่อค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนมีค่าสูง ผลรวมของพลังงานอิสระสูงจะต้องใช้พลังงานหรืออุณหภูมิในการแยกสารต่อ 1 หน่วยคาร์บอนสูง แต่ค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนสูงจะมีผลให้สารสามารถแยกออกจากกันได้ดีกว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้น สารดูดซับหรือของเหลวที่ใช้เคลือบคอลัมน์ควรจะมีค่าพลังงานอิสระของหมู่ฟังก์ชันต่ำ และค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อ 1 หมู่เมทิลีนสูง ซึ่งจะช่วยให้สารชะออกจากคอลัมน์ได้รวดเร็วและแยกสารแต่ละตัวออกจากกันได้ดี

6. เอกสารอ้างอิง

1. Golay, M.J.E., 1958, *Gas Chromatography*, New York.
2. Mohnke, M. and Saffert, W., 1962, *Gas Chromatography*, Germany.
3. Zeeuw, J.D., 2002, "Development in Stationary Phase Technology for Gas Chromatography", *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, pp. 594-607.
4. Martin, A.J.P. and Synge, R.L.M., 1941, "A New form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases, 1. A Theory of Chromatography, 2. Application to the Micro-Determination of The Higher Monoamino-Acids in Proteins", *Biochemical Journal*, Vol. 35, pp. 1358-1368.
5. van Deemter, J.J., Zuiderweg, F.J., and Klinkenberg, A., 1956, "Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of Nonideality in Chromatography", *Chemical Engineering Science*, Vol. 5, pp. 271-289.
6. Martin, A.J.P., 1950, "Some Theoretical Aspects of Partition Chromatography", *Biochemical Society Symposium (Partition Chromatography)*, Vol. 3, pp. 4-20.
7. 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.
8. ภัทรภรณ์ แก้วกุล และ คณิต กฤษณังกูร, 2548, "แรงกระทำระหว่างสารนอร์มัลแอลเคนกับสารดูดซับในคอลัมน์แก๊สโซลิดแคพิลลารีคอลัมน์", *วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี*, เล่มที่ 13, หน้า 37-46.
9. Nilratnisakorn, S., Jeyashoke, N., and Krisnangkura, K., 1999, "Effect of Column Length on Forecasted Retention Times and Carbon Numbers in an Isothermal and Temperature-Programmed Gas Chromatography", *Science Asia*, Vol. 25, pp. 173-177.
10. 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.
11. คณิต กฤษณังกูร, 2538, *แก๊สโครมาโตกราฟี*, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 117-135.