

การทำนายค่าความร้อนของการละลายและความร้อนของการเผาไหม้ ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟีเชิงสัมพัทธ์

อนรรฆอร ศรีไสยเพชร¹ คณิศรา กิตติรัตน์ไพบุลย์²

นฤมล จีโยช³ และ คณิต กฤษณังกูร³

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี 83 หมู่ 8 ท่าข้าม บางขุนเทียน กรุงเทพฯ 10150

รับเมื่อ 31 กรกฎาคม 2549 ตอรับเมื่อ 29 มิถุนายน 2550

บทคัดย่อ

ความร้อนของการละลาย (H_{sol}) เป็นสมบัติหนึ่งทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารที่มีความสำคัญมากเนื่องจากแสดงให้เห็นถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างสารกับตัวทำละลายในคอลัมน์แก๊สโครมาโตกราฟี สามารถทำนายได้จากสมการที่ (1)

$$\ln k = \Delta S_{0(sol)} - \ln \beta + z \delta S_{sol} - \frac{\Delta H_{0(sol)}}{T} - \frac{z \delta H_{sol}}{T} \quad (1)$$

โดย k คือ ค่าตัวประกอบคงค้าง $S_{0(sol)}$ และ $H_{0(sol)}$ คือเอนโทรปีและเอนทัลปีของการละลายของสารสมมุติที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเป็นศูนย์ δS_{sol} และ δH_{sol} คือเอนโทรปีและเอนทัลปีของการละลายที่เพิ่มขึ้นของสารต่อ 1 อะตอมของคาร์บอน T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) และ β คืออัตราส่วนระหว่างปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรของวัฏภาคนิ่ง z คือจำนวนอะตอมของคาร์บอนของสาร ในงานวิจัยนี้ได้เชื่อมสัมพัทธ์ค่า H_{sol} ที่ได้จากแก๊สโครมาโตกราฟีกับค่าความร้อนของการเผาไหม้ (HG) ของสาร พบว่า HG มีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นกับ H_{sol} เมื่อทำการเปรียบเทียบค่า HG ของสารในกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ นอร์มัลพาราฟินและนอร์มัลแอลกอฮอล์กับค่าที่มีการรายงานไว้พบว่าค่าที่คำนวณได้นั้นใกล้เคียงกับค่าที่มีการรายงานไว้มาก

คำสำคัญ : กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ / แก๊สโครมาโตกราฟี / ความร้อนของการละลาย / ความร้อนของการเผาไหม้ / นอร์มัลพาราฟิน / นอร์มัลแอลกอฮอล์

¹ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา สายวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

² นักวิจัย สายวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

³ รองศาสตราจารย์ สายวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

Prediction of Heat of Solution and Heat of Combustion by Correlation Gas Chromatographic Method

Anakahaorn Srisaipet¹, Kanisa Kittiratanapiboon²
Narumon Jeyashoke³, and Kanit Krisnangkura³

King Mongkut's University of Technology Thonburi, 83 Moo 8 Thakham, Bangkuntien, Bangkok 10150

Received 31 July 2006 ; accepted 29 June 2007

Abstract

The enthalpy of solution (H_{sol}) is an important thermodynamic property of a substance. It encompasses the interaction between a substance with the stationary phase of a gas chromatographic (GC) column, which can be easily determined by equation (1)

$$\ln k = \Delta S_{0(\text{sol})} - \ln \beta + z \delta S_{\text{sol}} - \frac{\Delta H_{0(\text{sol})}}{T} - \frac{z \delta H_{\text{sol}}}{T} \quad (1)$$

where k is the retention factor, $S_{0(\text{sol})}$ and $H_{0(\text{sol})}$ are the entropy and enthalpy of solution, respectively, of the hypothetical compound with zero carbon atom, δS_{sol} and δH_{sol} are the increment in entropy and enthalpy per one carbon atom, respectively. T is the absolute temperature and β is the column phase ratio. z is the number of carbon atom of the homolog. H_{sol} can be easily estimated from the sum of the two enthalpic terms in eq.(1). In this study, heat of combustion (HG) of a substance was linearly correlated with H_{sol} . The estimated values of HG for fatty acid methyl esters, n-paraffins and n-alcohols were compared with those reported in the literatures. The estimated HG values are very close to those reported in the literatures.

Keywords : Fatty Acid Methyl Ester / Gas Chromatography / Heat of Solution / Heat of Combustion / n-Paraffins / n-Alcohols

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

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

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

1. บทนำ

โครมาโตกราฟีเป็นศาสตร์ของการแยกสารผสมออกจากกันแขนงหนึ่ง ซึ่งแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) เป็นรูปแบบหนึ่งที่สามารถวิเคราะห์สารที่แยกได้ทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณลักษณะได้อย่างรวดเร็วและมีความถูกต้องสูง นอกจากนี้ GC ยังสามารถใช้เป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการวัดสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสาร ไม่ว่าจะเป็นค่าพลังงานอิสระ (Free energy) ค่าโมลาร์เอนทัลปี หรือ ความร้อนของการละลาย (Enthalpy or heat of solution, H_{sol}) และโมลาร์เอนโทรปีของการละลาย (Entropy of solution, S_{sol}) โดย

เฉพาะค่า H_{sol} นั้นแสดงถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างสารกับตัวทำละลาย ซึ่งค่านี้สามารถหาได้หลายวิธีโดย GC [1-6] แต่ละวิธีมีข้อจำกัดเดียวกัน คือ จะต้องฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในคอลัมน์ GC ทุกครั้งจึงจะสามารถคำนวณค่า H_{sol} ได้ ซึ่งทำให้ไม่สะดวกในการทำงานและเสียค่าใช้จ่ายสูง โดยเฉพาะสารตัวอย่างที่ราคาแพง

ในปี 1997 Krisnangkura และคณะ [7] ได้เสนอสมการที่เชื่อมความสัมพันธ์ระหว่างค่าเวลาคงค้าง (t_R) จำนวนอะตอมของคาร์บอน (Z) กับพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เข้าเป็นสมการทำนายการเคลื่อนที่ของสารใน GC โดยไม่อาศัยสารอ้างอิงตั้งสมการที่ (1)

$$\ln k = \Delta S_{0(sol)} - \ln \beta + z \delta S_{sol} - \frac{\Delta H_{0(sol)}}{T} - \frac{z \delta H_{sol}}{T} \quad (1)$$

หรือ
$$\ln k = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} \quad (1a)$$

โดย
$$a = \frac{\Delta S_{0(sol)}}{R} - \ln \beta \quad b = \frac{\delta S_{sol}}{R} \quad c = -\frac{\Delta H_{0(sol)}}{R}$$

$$d = \frac{\delta H_{sol}}{R}$$

T = อุณหภูมิคอลัมน์สัมบูรณ์ (K)

z = จำนวนอะตอมของคาร์บอน

k = ตัวประกอบคงค้าง (Retention factor) มี

ค่าเท่ากับ
$$\frac{t_R - t_M}{t_M}$$

t_R และ t_M คือ เวลาคงค้างของสารตัวอย่างและสารไม่คงค้าง ตามลำดับ

$H_{0(sol)}$ และ δH_{sol} คือ ค่าเอนทัลปีของการละลายของสารสมมติที่มีจำนวนคาร์บอนเป็น 0 และค่าเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน ตามลำดับ

$S_{0(sol)}$ และ δS_{sol} คือ ค่าเอนโทรปีของการละลายของสารสมมติที่มีจำนวนคาร์บอนเป็น 0 และค่าเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีนตามลำดับ

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

β (Phase ratio of column) คือ อัตราส่วนระหว่างปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรของวัฏภาคนิ่ง

จากสมการ (1) H_{sol} ของสารสามารถคำนวณได้ตั้งสมการ (2) หรือ (3) ซึ่งอาศัยหลักการเดียวกับการคำนวณจากค่าตัวประกอบคงค้าง (k) หรือ Vant't Hoff plots ($\ln k$ กับ $1/T$) แต่วิธีการนี้มีข้อได้เปรียบกว่า คือ สามารถทำนายค่า H_{sol} ของสารที่อยู่ในอนุกรมเดียวกันได้โดยไม่ต้องทราบค่าเวลาคงค้างของสารทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์หลัง

$$\Delta H_{sol} = (\Delta H_0) + (z \delta H_0) \quad (2)$$

หรือ
$$\Delta H_{sol} = (c \times R) + (dz \times R) \quad (3)$$

ส่วนความร้อนของการเผาไหม้ (Heat of combustion, HG) เป็นปริมาณความร้อนที่ถูกปลดปล่อยออกมาเมื่อสารถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ เครื่องมือที่ใช้สำหรับวัดปริมาณความร้อนนี้เรียกว่า บอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (Bomb calorimeter) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ให้ผลที่แม่นยำเชื่อถือได้ แม้ว่า

ที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยที่พยายามพัฒนาประสิทธิภาพการใช้งานของบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ให้สะดวกขึ้นก็ตาม [8, 9] แต่ถึงกระนั้นก็ยังมีความยุ่งยากซับซ้อน และใช้เวลาและค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ดังนั้นก็ยังมีผู้เสนอวิธีต่างๆ ในการหา HG ของสารในกลุ่มต่างๆ โดยไม่ต้องทำการทดลอง [10-14] ในปี 1925 Kharasch และ Sher [10] ได้พัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อคำนวณ HG ของแอลกอฮอล์จาก electron number (ซึ่ง Kharasch นิยาม electron number ว่า คือ valence electrons ที่มีอยู่ในแอลกอฮอล์) และต่อมาในปี 1929 Kharasch [11] ได้อธิบายถึงสมการที่เคยเสนอเพื่อใช้ทำนาย HG ของแอลกอฮอล์ และเปรียบเทียบกับค่า HG ที่วัดได้โดยใช้บอมบ์แคลอรีมิเตอร์ พบว่ามีความใกล้เคียงกันมาก ต่อมาในปี 1989 Freedman และคณะ [12] ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง HG กับ Empirical formulas ของกรดไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohol) โดย Freedman พบว่า HG มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับจำนวนอะตอมของคาร์บอน (Carbon number, CN) จำนวนอิเล็กตรอน (Electron number, EN) และมวลโมเลกุล (Molecular mass, MM) ของ fatty alcohol และได้ทำนาย HG ของ saturated fatty alcohol ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนตั้งแต่ 10-22 และเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการวัดด้วยบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ พบว่าให้ค่าที่มีความแม่นยำที่สูงและละเอียดมากกว่าที่ Kharasch [11] ได้รายงานไว้ นอกจากนี้ยังพบความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง HG กับจำนวนอะตอมของคาร์บอน โดยทั้ง Kharasch และ Freedman ได้ศึกษาในลักษณะเดียวกันนี้กับสารในกลุ่มไขมันและกรดไขมัน แต่เนื่องจากงานวิจัยของทั้งสองนั้น การหา HG นี้ถูกจำกัดเฉพาะไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride, TG) หรือเอสเทอร์ (Ester) ที่บริสุทธิ์เท่านั้น แต่ความเป็นจริงในธรรมชาติ น้ำมันจากพืช และ เมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันพืช ประกอบไปด้วยกรดไขมันชนิดต่างๆ มากมายทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวรวมกันอยู่ ดังนั้นต่อมาปี 1991 Krisnangkura [14] รายงานถึงวิธีการหา HG ของ TG และ กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (Fatty acid methyl ester, FAMES) จากค่าสaponification (Saponification number, SN) และค่าไอโอดีน (Iodine value, IV) โดยสมการที่รายงานไว้สามารถนำมาทำนายค่า HG ของ FAMES และ TG ทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวได้อย่างแม่นยำ

งานวิจัยฉบับนี้ได้แสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง H_{sol} และ HG ของ FAMES นอร์มัลพาราฟิน (*n*-paraffins) และนอร์มัลแอลกอฮอล์ (*n*-alcohols) ค่า H_{sol} ของสารในอนุกรมเดียวกันสามารถคำนวณได้จากค่าคงตัว c และ d ในสมการ (1a) H_{sol} โดยไม่ต้องทำการทดลอง ฉีดสารตัวอย่างทั้งหมดเข้าเครื่อง GC และเมื่อเชื่อมความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า H_{sol} กับค่า HG แล้วสามารถคำนวณค่า HG ได้โดยตรง

2. ทฤษฎี

ความสัมพันธ์ระหว่าง H_{sol} กับ HG

สมการที่ (1a) เป็นสมการที่เชื่อมความสัมพันธ์ระหว่างค่าเวลาคงค้างหรือตัวประกอบคงค้างกับพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งสามารถนำมาใช้ในการทำนายการเคลื่อนที่ของสารจากค่าคงตัวอุณหพลศาสตร์ และใช้วิเคราะห์เอกลักษณ์สารได้อย่างแม่นยำ และจากค่าคงตัว c และ d ของเฉพาะคอลัมน์ที่ได้จากสมการที่ (1a) นี้สามารถนำมาคำนวณหา H_{sol} ของสารในอนุกรมเดียวกันโดยสมการที่ (3)

$$\Delta H_{sol} = (c \times R) + (dz \times R) \quad (3)$$

$$\text{หรือ} \quad \Delta H_{sol} = d'z + c' \quad (3b)$$

$$z = \frac{\Delta H_{sol} - c'}{d'} \quad (3b)$$

โดยที่

$$c' = c \times R \quad \text{และ} \quad d' = d \times R$$

Krisnangkura [14] เสนอวิธีการหา HG ของ TG และ FAMES จากค่า IV และ SN เมื่อพิจารณาแล้วนอกจากเป็นสมการที่ใช้ในการคำนวณ HG ของ FAMES แล้ว Krisnangkura ยังใช้อธิบายถึงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่าง HG ที่คำนวณได้กับจำนวนคาร์บอนอะตอมของคาร์บอน (z)

$$Y = ax + b \quad (4)$$

$$\text{หรือ} \quad HG = az + b \quad (4a)$$

$$z = \frac{HG - b}{a} \quad (4b)$$

เนื่องจากสารในสมการ (3b) และ (4b) เป็นสารชนิดเดียวกัน ดังนั้น (4b) = (3b)

$$\text{และ} \quad \frac{HG - b}{a} = \frac{\Delta H_{\text{sol}} - c'}{d'} \quad (5)$$

$$HG = A(\Delta H_{\text{sol}}) + B \quad (5b)$$

โดยที่ $A = a/d'$ และ $B = -(ac' - d'b)/d'$

สมการที่ (5b) เป็นสมการเส้นตรงซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง H_{sol} กับ HG ที่มี A เป็นค่าความชัน และ B เป็นจุดตัดแกน y

3. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 สารตัวอย่าง

สารมาตรฐาน กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ นอร์มัล พาราฟินและนอร์มัลแอลกอฮอล์ จากบริษัทซิกมาเคมิคอล จำกัด (Sigma chemicals, St. Luis, USA)

3.2 คอลัมน์

ในการทดลองใช้คอลัมน์ประเภท Fused silica capillary column จากบริษัท SGE (Ring wood, Australia) โดยใช้คอลัมน์

1. OV-101; (15 m x 0.25 mm x 0.20 (μm); 100% Dimethyl polysiloxane
2. SP-2330; (30 m x 0.25 mm x 0.20 (μm); 80% Cyanopropyl

3.3 แก๊สโครมาโตกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี รุ่น 14A มีตัวตรวจวัดแบบ flame ionization detector (FID) พ่วงกับเครื่องประมวลผล CR-4A จากบริษัทซีเอ็มที ประเทศไทยปฏิบัติการวิเคราะห์สารโดยใช้ระบบฉีดสารแบบ split-splitless โดยใช้ split ratio 50:1 มีแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สดำพา

อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองขึ้นอยู่กับชนิดของสาร

3.4 การหาค่าคงที่ a , b, c และ d ของคอลัมน์

ค่าคงที่ทั้ง 4 (a, b, c และ d) หาตามวิธีของ Krisnangkura และ คณะ [14] โดยการฉีดสารมาตรฐานกลุ่มต่างๆ ที่อุณหภูมิตามแต่ละชนิดของสารโดยห่างกันช่วงละ 5 °ซ และหาได้ 2 วิธี คือ

1. เมื่อกำหนดให้จำนวนอะตอมของคาร์บอน (z) คงที่ สมการที่ (1a) จะลดรูปลงเหลือ

$$\ln k = a' + \frac{b'}{T} \quad (6)$$

โดยที่ $a' = a + bz$ (7)

$$b' = c + dz \quad (8)$$

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

2. เมื่อพิจารณาให้อุณหภูมิคงที่ สมการที่ (1a) จะลดรูปลงเหลือ

$$\ln k = a'' + b''z \quad (9)$$

โดยที่ $a'' = a + \frac{c}{T}$ (10)

$$b'' = b + \frac{d}{T} \quad (11)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง a'' กับ $1/T$ จะได้จุดตัดแกน y เท่ากับ a และความชันเท่ากับ c และเมื่อเขียนกราฟระหว่าง b'' กับ $1/T$ จะได้จุดตัดแกน y เท่ากับ b และความชันเท่ากับ d ค่าคงที่ทั้ง 4 สามารถคำนวณค่าได้โดยแทนค่าเวลาคงค้าง อุณหภูมิ และจำนวนอะตอมของคาร์บอนที่ได้ใส่ลงใน Microsoft Excel (version 8.0) ดังแสดงไว้ในผลการทดลองตารางที่ 1, 2 และ 3 ค่าคงที่ a, b, c และ d ที่หาได้ทั้ง 2 วิธีจะมีค่าเท่ากัน

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 การหาค่าความร้อนของการละลาย

ในงานวิจัยนี้จะนำเสนอวิธีการหาค่า H_{sol} จากค่าคงตัว c และ d ในสมการทำนายเอกลักษณ์สารสมการที่

(1a) ตารางที่ 1, 2 และ 3 เป็นค่า $\ln k$ ค่าความชัน จุดตัดแกน และค่าคงที่จำเพาะของสมการที่ (1a) ของสาร FAMES, *n*-paraffins และ *n*-alcohols ที่อุณหภูมิต่างๆ ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ค่า $\ln k$ ของ FAMES ที่อุณหภูมิต่างๆ และค่าคงตัว a, b, c และ d ของสมการที่ (1)

จำนวนคาร์บอน	170 °ซ	175 °ซ	180 °ซ	185 °ซ	190 °ซ	195 °ซ	200 °ซ	จุดตัด	ความชัน
16	2.414	2.203	2.000	1.814	1.629	1.439	1.259	-15.76	8048.7
17	2.848	2.625	2.412	2.215	2.019	1.821	1.634	-16.27	8468.9
18	30274	3.042	2.819	2.611	2.405	2.197	2.001	-16.79	8887.6
19	3.702	3.459	3.224	3.007	2.790	2.575	2.370	-17.30	9300.00
20	4.121	3.869	3.623	3.396	3.170	2.999	2.732	-17.81	9711.4
จุดตัด	-4.413	-4.458	-4.490	-4.514	-4.532	-4.581	-4.628	-7.58	1401.76
								(a)	(c)
ความชัน	0.427	0.417	0.406	0.396	0.385	0.376	0.368	-0.512	415.64
								(b)	(d)

ตารางที่ 2 ค่า $\ln k$ ของ *n*-paraffins ที่อุณหภูมิต่างๆ และค่าคงตัว a, b, c และ d ของสมการที่ (1)

จำนวนคาร์บอน	140 °ซ	145 °ซ	150 °ซ	155 °ซ	160 °ซ	165 °ซ	170 °ซ	จุดตัด	ความชัน
15	1.730	1.519	1.338	1.160	0.985	0.812	0.644	-14.18	6566.6
16	2.233	2.011	1.820	1.631	1.445	1.262	1.085	-14.62	6955.1
17	2.739	2.506	2.302	2.102	1.904	1.711	1.523	-15.10	7365.7
18	3.246	3.002	2.786	2.572	2.363	2.159	1.960	-15.65	7799.1
19	3.749	3.494	3.265	3.038	2.816	2.603	2.393	-16.20	8235.8
20	4.248	3.981	3.740	3.500	3.268	3.043	2.821	-16.74	8664.8
จุดตัด	-5.832	-5.879	-5.870	-5.865	-5.865	-5.881	-5.885	-6.37	214.43
								(a)	(c)
ความชัน	0.504	0.493	0.481	0.468	0.457	0.446	0.436	0.517	421.91
								(b)	(d)

ตารางที่ 3 ค่า $\ln k$ ของ n -paraffins ที่อุณหภูมิต่างๆ และค่าคงตัว a, b, c และ d ของสมการที่ (1)

จำนวนคาร์บอน	180 °ซ	185 °ซ	190 °ซ	195 °ซ	200 °ซ	205 °ซ	210 °ซ	จุดตัดแกน y	ความชัน
12	2.292	2.310	2.209	2.306	2.262	2.046	2.202	-14.46-	6152.3
14	2.811	2.767	2.591	2.640	2.547	2.268	2.408	15.42	6845.1
16	3.662	3.540	3.265	3.128	3.033	2.644	2.745	-15.81	7273.5
18	5.420	4.980	4.386	4.157	3.819	3.237	3.286	-17.40	8268.2
20	8.563	7.646	6.439	5.861	5.210	4.311	4.195	-18.47	9028.9
22	14.614	12.625	10.224	8.907	7.588	6.073	5.689	20.01	10013.9
จุดตัด	-4.470	-4.532	-4.531	-4.573	-4.586	-4.620	-4.694	-7.58 (a)	1408.52 (c)
ความชัน	0.296	0.289	0.279	0.268	0.260	0.253	0.245	-0.55 (b)	383.63 (d)

ในตารางที่ 1, 2 และ 3 ได้รายงานค่าคงตัว (a, b, c และ d) ของคอลัมน์ไว้ซึ่งค่าคงตัว c และ d เกี่ยวข้องโดยตรงกับค่า H_{sol} ดังแสดงในสมการที่ (3) ดังนั้นจึงสามารถคำนวณค่า H_{sol} ของสาร ได้โดยการแทนค่า c, d, R และจำนวนอะตอมของคาร์บอนลงในสมการที่ (3)

เห็นได้ว่า สมการที่ (3) สามารถทำนายค่า H_{sol} ของสารในกลุ่มเดียวกัน ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนอื่นๆ ที่ไม่ได้ทดลองได้ด้วย (แสดงในตารางที่ 6) และเมื่อนำค่า H_{sol} ที่ได้มาสร้างความสัมพันธ์กับจำนวนอะตอมคาร์บอน ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นซึ่งสรุปดัง ตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง H_{sol} กับจำนวนอะตอมของคาร์บอน (z)

กลุ่มสาร	สมการเชิงเส้น	R ²	สมการที่
FAMEs (z = 6-22)	$H_{sol} = 0.8250z + 2.7900$	1.0000	(12)
n -paraffins (z = 4-10,12,16)	$H_{sol} = 0.8379z + 0.4258$	1.0000	(13)
n -alcohols (z = 12-22)	$H_{sol} = 0.7619z + 2.7972$	1.0000	(14)

4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนของการละลายกับค่าความร้อนของการเผาไหม้

4.2.1 ค่าความร้อนของการเผาไหม้

การหาค่า HG ของสารชนิดใดโดยทั่วไป สารนั้นต้องถูกทำการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ แล้ววัดค่าพลังงานความร้อนที่ถูกปลดปล่อยออกมา สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้ HG จากเอกสารอ้างอิง โดย FAMEs และ n -paraffins จากงานวิจัยของ Robert [15] ส่วนค่า HG ของ n -alcohols ได้จากงานวิจัยของ Freedman และคณะ [12]

นอกจากนี้ Krisnangkura [14] และ Freedman และคณะ [12] ได้อธิบายถึงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่าง HG กับ จำนวนอะตอมของคาร์บอนของ FAMEs และ n -alcohols และในการหาความสัมพันธ์ระหว่าง H_{sol} กับ HG ต้องหาความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง HG กับ จำนวนอะตอมของคาร์บอน (ดังที่อธิบายในหัวข้อที่ 2) ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงดัง ตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง HG กับจำนวนอะตอมของคาร์บอน (z)

กลุ่มสาร	สมการเชิงเส้น	R ²	สมการที่
FAMEs (z = 6-22)	HG = 154.7750z + 76.7056	0.9999	(15)
n-paraffins (z = 4-10,12,16)	HG = 156.4092z + 56.6371	0.9999	(16)
n-alcohols (z = 12-22)	HG = 155.6000z + 26.4667	0.9999	(17)

4.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนของการละลายกับค่าความร้อนของการเผาไหม้

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนของการละลายกับค่าความร้อนของการเผาไหม้ทำได้ดังนี้

1. คำนวณค่า H_{sol} โดยใช้สมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง H_{sol} กับ z (ตารางที่ 4) [16] และค่าที่คำนวณได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 6 และค่า HG ของสารแต่ละกลุ่ม ที่จำนวนอะตอมของคาร์บอนต่างๆ ที่ได้จากเอกสารอ้างอิงแสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ค่า H_{sol} ที่ได้จากการคำนวณ กับ HG

จำนวนคาร์บอน	FAMEs		n-paraffins		n-alcohols	
	H_{sol} (Kcal/mol) สมการที่ (12)	HG (Kcal/mol) [15]	H_{sol} (Kcal/mol) สมการที่ (13)	HG (Kcal/mol) [15]	H_{sol} (Kcal/mol) สมการที่ (14)	HG (Kcal/mol) [15]
4	-	-	3.78	682.58	-	-
5	-	-	4.62	838.47	-	-
6	7.74	1,000.00	5.45	994.79	7.37	-
7	8.56	-	6.29	1,151.02	8.13	-
8	9.39	1,313.00	7.13	1,307.17	8.89	-
9	10.21	-	7.97	1,463.61	9.65	-
10	11.04	1,625.00	8.80	1,619.67	10.42	-
12	12.69	1,940.00	10.48	1,932.38	11.94	1,899
14	14.34	2,254.00	12.16	-	13.46	2,202
16	15.99	2,550.00	13.83	2,556.56	14.99	2,512
18	17.64	2,859.00	15.51	-	16.51	2,826
20	19.29	3,170.00	17.18	-	18.03	3,138
22	20.94	3,481.00	18.86	-	19.56	3,453

หมายเหตุ : (-) หมายถึง ไม่ได้มีการรายงานไว้

2. นำค่า H_{sol} กับ HG ในตารางที่ 6 มาสร้างกราฟจะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในตารางที่ 7 นั้น

คือ H_{sol} และ HG สัมพันธ์กันเป็นเชิงเส้นตามสมการ (5b) สำหรับสารทุกกลุ่มมีความเชื่อมั่นที่มีค่าสูง ($R^2 > 0.9999$)

ตารางที่ 7 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง H_{sol} กับ HG

กลุ่มสาร	สมการเชิงเส้น	R ²	สมการที่
FAMEs (z = 6-22)	HG = 187.5900 (H_{sol}) - 446.5452	0.9999	(18)
n-paraffins (z = 4-10,12,16)	HG = 186.7538 (H_{sol}) - 23.4872	0.9999	(19)
n-alcohols (z = 12-22)	HG = 204.2378 (H_{sol}) - 544.7378	0.9999	(20)

3. เปรียบเทียบค่า HG ที่ได้จากการ โดยความแตกต่างมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 0.54 จากข้อมูล ทำนายด้วยสมการในตารางที่ 7 กับค่าจากเอกสารอ้างอิง ทั้งหมด 24 ข้อมูล (ตารางที่ 8) พบว่าค่าที่ได้มีความใกล้เคียงกันมากในสารทุกกลุ่มที่ศึกษา

ตารางที่ 8 ค่าความแตกต่างของ HG ที่ได้จากเอกสารอ้างอิงและการคำนวณ

จำนวน คาร์บอน	FAMEs			n-paraffins			n-alcohols		
	HG (Kcal/mol)			HG (Kcal/mol)			HG (Kcal/mol)		
	เอกสารอ้างอิง หมายเลข [15]	สมการที่ (18)	% HG	เอกสารอ้างอิง หมายเลข [15]	สมการที่ (19)	% HG	เอกสารอ้างอิง หมายเลข [12]	สมการที่ (20)	% HG
4	-	-	-	682.58	682.44	0.02	-	-	-
5	-	-	-	838.47	893.32	-0.10	-	-	-
6	1,000.00	1,005.40	0.54	994.79	994.32	0.05	-	-	-
7	-	-	-	1,151.02	1,151.19	-0.02	-	-	-
8	1,313.00	1,314.93	0.15	1,307.17	1,308.07	-0.07	-	-	-
9	-	-	-	1,463.61	1,464.94	-0.09	-	-	-
10	1,625.00	1,624.45	-0.03	1,619.67	1,619.95	-0.02	-	-	-
12	1,940.00	1,933.97	0.31	1,932.38	1,933.69	-0.07	1,899	1,893.86	0.27
14	2,254.00	2,243.50	0.47	-	-	-	2,202	2,204.30	-0.10
16	2,550.00	2,553.02	0.12	2,556.56	2,559.32	-0.11	2,512	2,516.79	-0.19
18	2,859.00	2,862.54	0.12	-	-	-	2,826	2,827.23	-0.04
20	3,170.00	3,172.00	0.07	-	-	-	3,138	3,137.67	0.01
22	3,481.00	3,481.59	0.02	-	-	-	3,453	3,450.15	0.08

หมายเหตุ : % HG คือ ร้อยละความแตกต่างของ HG จากการทำนายและเอกสารอ้างอิง

5. สรุปผลการวิจัย

สมการสำหรับใช้ทำนายเอกลักษณ์สาร (สมการที่ 1) สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการคำนวณค่าความร้อนของการละลายของสารกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ นอร์มัลพาราฟินและนอร์มัลแอลกอฮอล์ที่วิเคราะห์บนแคปิลลารีคอลัมน์ได้ และค่าความร้อนของการละลายที่คำนวณได้มีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นกับค่าความร้อนของการเผาไหม้

ของสารในอนุกรมเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถใช้ความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นที่เกิดขึ้นมาใช้ในการทำนายค่าความร้อนของการเผาไหม้ของสารที่อยู่ในอนุกรมเดียวกันได้

6. เอกสารอ้างอิง

1. Cai, X.-E, Ma, C.R., and Zhu J., 1990, "Entropy of Solution Calculation in Gas Chromato-

graphic Processes and Enthalpy of Solution-Characterised Polarity of Stationary Phase", *Thermochimica Acta*, Vol. 164, pp. 111-118.

2. Polanuer, B.M., Zhuravleva, I.L., and Golovnya, R.V., 1986, "Gas Chromatographic Determination of the Temperature Limit of Alkylpyridine-Trisodium Phosphate Complex for Mation and Its Use in Identification", *Journal of Chromatography*, Vol. 365, pp. 339-404.

3. Heberger, K. and Kowalska, T., 1997, "Thermodynamic Properties of Alkylbenzenes from Retention Boiling Point Correlations in Gas Chromatography", *Chromatographia*, Vol. 44, pp. 179-186.

4. Li, L., Wu, C.Y., Cai, L.S., and Zeng, Z.R., 1993, "Studies on the Retention and Thermodynamic Properties of Aromatic Compounds on Two Types of Crown Ether Polysiloxane Stationary Phase", *Journal of Chromatography*, Vol. 653, pp. 354-358.

5. Li, J.J. and Carr, P.W., 1994, "Gas Chromatographic Study of Solvation Enthalpy by Solvatochromically Based Linear Solvation Energy", *Journal of Chromatography A*, Vol. 659, pp. 367-380.

6. Gorgenyi, M. and Heberger, K., 1999, "Enthalpies of Solution and Excess Enthalpies of Oxo Compounds by Capillary Gas Chromatography", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 37, pp. 11-16.

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. Henry, J.A., 1998, "New Concepts in Bomb Calorimeter Design and Operation", *Thermochimica Acta*, Vol. 310, pp. 243-251.

9. An, K-W and He, J., 2000, "Mini-Bomb Combustion Calorimeter", *Thermochimica Acta*, Vol. 352-353, pp. 273-277.

10. Kharasch, M.S. and Sher, B., 1925, "The Electronic Conception of Valence and Heats of Combustion of Organic Compounds", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 29, No. 6, pp. 625-658.

11. Kharasch, M.S., 1929, "Heats of Combustion of Organic Compounds", *Journal of Research of the National Bureau of Standards (U.S.A.)*, Vol. 2, pp. 359-430.

12. Freedman, B., Bagby, M.O., and Khoury, H., 1989, "Correlation of Heats of Combustion with Empirical Formulas for Fatty Alcohols", *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Vol. 66, pp. 595-596.

13. Freedman, B. and Bagby, M.O., 1989, "Heats or Combustion of Fatty Esters and Triglycerides", *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Vol. 66, pp. 1601-1605.

14. Krisnangkura, K., 1991, "Estimation of Heat of Combustion of Triglycerides and Fatty Acid Methyl Esters", *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Vol. 68, pp. 56-58.

15. Robert, C.W. and Melvin, J.A., 1979, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, ed, 59th, CRC Press, West Palm Beach, FL.

16. กรณ์กนก อายุสุข, สุภัทรา ลิลิตชาญ และคณิต กฤษณ์งกูร, 2548, "การทำนายค่าเอนทัลปีของการละลายและเอนทัลปีของการกลายเป็นไอของสารในแก๊สโครมาโตกราฟี", *วารสารวิจัยและพัฒนา มจร.*, ปีที่ 28, ฉบับที่ 4 ตุลาคม - ธันวาคม, หน้า 389-408.