

การจำแนกสภาพชั่วของคอลัมน์แคพิลลารีที่ต่อกันในลักษณะอนุกรม โดยใช้ค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ของสารนอร์มัลอัลเคน

กรรณา เกษรสุวรรณ¹ กิตติพงศ์ ตันพันธ์¹ กรณ์กนก อายุสุข² และ คณิต กฤษณ์งูร³
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี บางขุนเทียน กรุงเทพฯ 10150

รับเมื่อ 9 พฤษภาคม 2551 ดอรับเมื่อ 7 สิงหาคม 2551

บทคัดย่อ

สภาพชั่วของคอลัมน์เป็นปัจจัยที่สำคัญที่ใช้ในการเลือกคอลัมน์สำหรับการแยกสารที่มีองค์ประกอบซับซ้อน ซึ่งการจำแนกและบ่งชี้สภาพชั่วของคอลัมน์นั้นมีหลายวิธี ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}} G$) ของสารนอร์มัลอัลเคนเป็นเกณฑ์ในการจำแนกสภาพชั่วของคอลัมน์ ความสัมพันธ์ระหว่างสภาพชั่วของคอลัมน์กับค่า $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}} G$ แปรเปลี่ยนตามสภาพชั่วที่แตกต่างกันของคอลัมน์แคพิลลารีทั้งสองที่ต่อกันในลักษณะอนุกรมและอัตราส่วนความยาวของคอลัมน์ โดย $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}} G$ ของสารนอร์มัลอัลเคนมีค่าเป็นลบน้อยลงตามความยาวของคอลัมน์ชนิดมีชั่วที่เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : สภาพชั่วของคอลัมน์แคพิลลารี / คอลัมน์แคพิลลารีที่ต่อกันในลักษณะอนุกรม / ค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส / สารนอร์มัลอัลเคน

¹ นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

² อาจารย์ประจำ สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

³ รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

Evaluation of Polarity of Two Serially Connected Capillary Columns by Using the Free Energy of Transfer from Solution to Gas of *n*-Alkanes

Karuna Katsuwan ¹, Kittipong Tunphun ¹, Kornkanok Aryusuk ², and Kanit Krisnangkura ³
King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkhuntien, Bangkok 10150

Received 9 May 2008 ; accepted 7 August 2008

Abstract

Gas chromatographic column polarity is an important factor for selecting the right column for successful separation of a complex mixture. Column polarity can be expressed by different measurable values. In this study, the free energy of transfer from solution to gas ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$) of *n*-alkanes is proposed. The relationship between column polarity and $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ is verified by using two serially connected columns of different polarities and different column length ratios. The $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ values of *n*-alkanes increase negatively as the length of the polar column is increased.

Keywords : Polarity of Capillary Column / Two Serially Connected Capillary Columns / Free Energy of Transfer from Solution to Gas / *n*-Alkanes

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

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

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

1. บทนำ

แก๊สโครมาโตกราฟี (GC) เป็นเทคนิคหนึ่งของการแยกสารผสมออกจากกัน และวิเคราะห์สารได้ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และเชิงปริมาณ (quantitative) GC ยังเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการวัดสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารและมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีดั้งเดิมที่ใช้ในการหาสมบัติทางฟิสิกส์-เคมี (physico-chemical properties) ของสารหลายประการกล่าวคือ สารที่นำมาวิเคราะห์ไม่จำเป็นต้องอยู่ในรูปสารบริสุทธิ์ ใช้ปริมาณสารตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อย เป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว ค่าที่ทำได้มีความแม่นยำและเชื่อถือได้ นอกจากนี้ GC ยังเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์ในการหาปฏิสัมพันธ์ระหว่างสารกับวัฏภาคนิ่ง (solute-stationary phase (solvent) interaction) ซึ่งสมดุลระหว่างแก๊ส-ของเหลวในคอลัมน์ การวัดสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารด้วย GC มักแสดงด้วยค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งส่วนหรือการแบ่งละลาย (partition coefficient; K) ค่าพลังงานอิสระ (free energy; ΔG) ค่าโมลาร์เอนทัลปี (ΔH) และโมลาร์เอนโทรปี (ΔS)

การแยกสารผสมออกจากกันให้ได้ผลนั้นขึ้นกับชนิดของคอลัมน์ที่ใช้อย่างมาก ดังนั้น การเลือกคอลัมน์ที่ถูกต้องและเหมาะสมจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง และเป็นปัญหาอย่างมาก ต่อผู้เลือกใช้งานที่ยังขาดประสบการณ์ ข้อแนะนำอย่างกว้างๆ ในการเลือกคอลัมน์คือเลือกจากสภาพขั้วของคอลัมน์ให้เหมาะสมกับสารผสมที่ต้องการแยก และในหนังสือแจ้งรายการสินค้าของบริษัทจะมีข้อมูลค่าสภาพขั้วของคอลัมน์ต่างๆ ให้แก่ผู้เลือกใช้ อย่างไรก็ตามการจำแนกสภาพขั้วของคอลัมน์นั้นมีด้วยกันหลายวิธี ดังนี้

1. หากจาก McReynold's constants [1] ซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์ ซึ่งคือผลรวมของผลต่างของค่าดัชนีคงค้าง (retention index, I) ของสารบนคอลัมน์ที่ทดสอบกับคอลัมน์สควาเลน (squalane) สารที่ใช้หาค่า McReynold's constants 5 ชนิด ได้แก่ benzene (x'), *n*-butanol (y'), 2-pentanone (z'), 1-nitropropane (u') และ pyridine (s')

วิธีการหาค่า Σ_{MR}^5 นี้มีความยุ่งยากและสิ้นเปลือง เนื่องจากต้องเปรียบเทียบความแตกต่างของค่าดัชนีคงค้างของสารอินทรีย์ทั้ง 5 ชนิดดังกล่าว บนคอลัมน์ที่ต้องการศึกษากับคอลัมน์สควาเลน ซึ่งใช้เป็นคอลัมน์อ้างอิง

2. หากจากค่า Retention polarity (RP) [2] คำนวณได้จากสมการ

$$RP = 20 \sum_{i=1}^5 (\Delta I / I_{sq})_i \quad (1)$$

โดย ΔI คือ ผลต่างระหว่างค่าดัชนีคงค้างสารบนคอลัมน์ที่ทดสอบกับคอลัมน์สควาเลน

I_{sq} คือ ค่าดัชนีคงค้างของสาร i บนคอลัมน์สควาเลน

วิธี RP นี้มีข้อจำกัดเช่นเดียวกับวิธีแรก เนื่องจากการคำนวณยังต้องอ้างอิงกับค่า Σ_{MR}^5

3. หากจาก Snyder's selectivity parameters [3] วิธีนี้ต้องใช้ค่า ΔI จากสารอินทรีย์ 3 ชนิด ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$x_i = \frac{\Delta I_i}{\Delta I_b + \Delta I_n + \Delta I_d} \quad (2)$$

โดย x_b สำหรับ *n*-butanol, x_n สำหรับ 1-nitropropane และ x_d สำหรับ 1, 4-dioxane

วิธีนี้มีความยุ่งยากเนื่องจากต้องหาค่า Snyder's selectivity parameters ของสารอินทรีย์อ้างอิงทั้ง 3 ชนิด ด้วยสมการ (2) แล้วนำค่าที่ได้ไปกำหนดจุดพิทักบนกราฟรูปปริมาตรสามเหลี่ยมด้านเท่าที่เรียกว่า Selectivity Triangle การจำแนกและบ่งชี้สภาพขั้วของคอลัมน์ที่ใกล้เคียงกันทำได้โดยพิจารณาจากจุดพิทักบนกราฟที่ใกล้เคียงกัน

4. หากจากค่า Kovats' coefficient (K_c) [4] วิธีนี้ใช้สารในกลุ่มฟังก์ชัน *n*-alkanes ที่มีจำนวนคาร์บอน (z) ค่าต่างๆ เป็นสารอ้างอิง ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$K_c = -100a_p / b_p \quad (3)$$

โดย a_p และ b_p คือค่าสัมประสิทธิ์ของสมการเชิงเส้นของ *n*-alkanes ในสมการ (4) ดังนี้

กรณีของคอลัมน์แบบแพค (packed column) ใช้ค่าปริมาตรคงค้างจำเพาะ (specific retention volume; V_{g_s}) ตามสมการ

$$\ln V_g = a + bz \quad (4)$$

ส่วนกรณีของคอลัมน์แคพิลลารี ใช้ค่าเวลาคงค้างปรับแก้ (adjusted retention time; t'_R) แทนค่าปริมาตรคงค้างจำเพาะ

การจำแนกและบ่งชี้สภาพซ้ำของคอลัมน์โดยการหาจากค่า Kovats' coefficient นี้ไม่สามารถทำนายอุณหภูมิ (T) ที่ไม่ได้ทำการทดลอง

5. หาได้จากค่าความแตกต่างระหว่างจำนวนคาร์บอน (ΔC) ของ linear alkanes และ alcohols ที่มีข้อมูลค่า retention เท่ากัน (ข้อมูล retention ต่างๆ ได้แก่ adjusted retention time, adjusted retention volume, relative retention, net retention volume และ specific retention volume) วิธีนี้เสนอโดย Castello และ D'Amato [5]

ค่า ΔC วัดแนวระนาบ (จากแกน y) เฉพาะช่วงบริเวณระหว่างสมการเชิงเส้นของ n -alkanes (P) และ n -alkanols (OH) ที่มีข้อมูลค่า retention เท่ากัน ตามสมการดังนี้

$$\ln t'_{R,P} = a_p + b_p z \quad (5)$$

$$\ln t'_{R,OH} = a_{OH} + b_{OH} z \quad (6)$$

หรือคำนวณ ΔC ได้จากสมการ

$$\Delta C = (a_{OH} - a_p) / [(b_{OH} + b_p) / 2] \quad (7)$$

ผลการศึกษาพบว่า คอลัมน์ที่มีสภาพซ้ำน้อย จะให้ค่า ΔC ต่ำกว่าคอลัมน์ที่มีสภาพซ้ำมาก วิธีนี้ไม่จำเป็นต้องใช้คอลัมน์อ้างอิง และง่ายกว่าวิธีต่างๆ ที่กล่าวมาแล้ว แต่ก็ยังต้องใช้สารที่มีหมู่ฟังก์ชันทั้งที่เป็นแบบ linear alkanes และ alcohols เป็นสารอ้างอิง

6. หาจากค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sin}}^{\text{g}} G$) ของสารใน GC [6] โดยเริ่มจากสมการการเชื่อมโยงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ (a , b , c และ d) จากสมการวิเคราะห์เอกลักษณ์สาร ซึ่งเสนอโดย Krisnangkura และ

คณะ [7] กับสมการพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sin}}^{\text{g}} G$) ของ Martin และ Synge [8] ได้เป็นสมการที่สามารถใช้คำนวณหาค่าพลังงานอิสระของสารอินทรีย์ในฟังก์ชันต่างๆ ได้ทั้งใน GC แบบแก๊ส-ของเหลว (Gas-Liquid Chromatography; GLC) [6] และแบบแก๊ส-ของแข็ง (Gas-Solid Chromatography; GSC) [9] ดังนี้

$$\Delta_{\text{sin}}^{\text{g}} G = (-cR) - (a + \ln \beta)RT + z(-dR - bRT) \quad (8)$$

2. ทฤษฎี

ค.ศ. 1997 Krisnangkura และคณะ [7] ได้เสนอสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารในแก๊สโครมาโตกราฟีกับค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง ($\ln k$) กับจำนวนคาร์บอน (z) และอุณหภูมิ (T) ดังสมการ (9)

$$\ln k = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} \quad (9)$$

โดย k คือ ตัวประกอบคงค้าง (retention factor) มีค่าเท่ากับ $\left(\frac{t'_R - t'_M}{t'_M}\right)$

t'_R คือ เวลาคงค้างของสาร

t'_M คือ เวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง

T คือ อุณหภูมิคอลัมน์ (Kelvin)

z คือ จำนวนคาร์บอน

a , b , c และ d คือ ค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ของคอลัมน์ซึ่งจำเพาะระหว่างสารตัวอย่างและวัฏภาคหนึ่งๆ

เมื่อ

$$a = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta, \quad b = \frac{\delta S}{R}, \quad c = -\frac{\Delta H_0}{R} \quad \text{และ} \quad d = -\frac{\delta H}{R}$$

โดย ΔH_0 คือ ค่าเอนทัลปีของสารสมมุติที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากับศูนย์

ΔS_0 คือ ค่าเอนโทรปีของสารสมมุติที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากับศูนย์

δH คือ ค่าเอนทัลปีที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน

δS คือ ค่าเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลิน

R คือ ค่าคงตัวของแก๊ส (Universal gas constant)

β คือ อัตราส่วนระหว่างปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรของวัฏภาคนิ่ง

สมการ (9) สามารถนำมาใช้ทำนายเอกลักษณ์สารหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในสภาวะอุณหภูมิคงที่ได้อย่างถูกต้องแม่นยำโดยไม่ต้องใช้สารอ้างอิง โดยสมการนี้มีความจำเพาะต่อชนิดของหมู่ฟังก์ชันของสารและชนิดของวัฏภาคนิ่ง นั่นคือเมื่อทราบค่าคงตัว a , b , c และ d ของคอลัมน์หนึ่งๆ และจำนวนคาร์บอนอะตอมของสาร จะสามารถนำมาใช้ทำนายค่าเวลาคงค้างของสารที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ และในทางกลับกัน หากทราบค่าเวลาคงค้างและอุณหภูมิของการทำโครมาโตกราฟี ก็สามารถหาค่าจำนวนคาร์บอนอะตอมได้เช่นกัน

Srisaipet และคณะ [10] ได้กล่าวถึงสมการของ Martin และ Syngue [8] ที่ได้อธิบายความหมายของค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$) ในระบบ GLC ด้วยสมการ ดังนี้

$$\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G = \Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G_0 + z\delta\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G \quad (10)$$

โดย $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G_0$ คือ ค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊สของสารที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากับศูนย์

$\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ คือ ค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊สที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลิน

z คือ จำนวนคาร์บอนจากสมการเทอร์โมไดนามิกส์พื้นฐาน

$$\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G = \Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}H - T\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}S \quad (11)$$

เมื่อแทนค่าสมการ (11) ในสมการ (10) จะได้

$$\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G = \Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}H_0 - T\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}S_0 + zT\delta_{\text{sln}}^{\text{g}}H - zT\delta_{\text{sln}}^{\text{g}}S \quad (12)$$

โดย $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}H$ คือ ค่าเอนทัลปีของการถ่ายโอนสารจากสารละลายไปเป็นแก๊ส

$\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}S$ คือ ค่าเอนโทรปีของการถ่ายโอนสารจากสารละลายไปเป็นแก๊ส

$\delta_{\text{sln}}^{\text{g}}H$ คือ ค่าเอนทัลปีของการถ่ายโอนสารจากสารละลายไปเป็นแก๊สที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลิน

$\delta_{\text{sln}}^{\text{g}}S$ คือ ค่าเอนโทรปีของการถ่ายโอนสารจากสารละลายไปเป็นแก๊สที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลิน

เมื่อแทนค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสมการ (9) ลงในสมการ (12) จะได้สมการที่สามารถใช้คำนวณหาค่า $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$, $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G_0$ และ $\delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ ดังนี้

$$\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G = (-cR) - (a + \ln \beta)RT + z(-dR - bRT) \quad (13)$$

เมื่อ

$$\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G_0 = (-cR) - (a + \ln \beta)RT \quad (14)$$

และ

$$\delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G = (-dR - bRT) \quad (15)$$

สมการ (13) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$) กับค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ (a , b , c และ d) ของคอลัมน์ซึ่งจำเพาะระหว่างสารตัวอย่างและวัฏภาคนิ่งหนึ่งๆ

3. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการทดลอง

3.1 สารเคมี

สารมาตรฐานนอร์มัลอัลเคน (n -alkanes; C_{17} - C_{22}) (analytical grade) จากบริษัท Sigma Chemical (เซนต์หลุยส์ ประเทศสหรัฐอเมริกา) และสารเฮกเซน (hexane; C_6H_{14}) (pesticide grade) ซึ่งใช้เป็นสารไม่คงค้าง (unretained compound) จากบริษัท Lab-Scan Analytical Sciences (ประเทศไอร์แลนด์)

3.2 วัสดุอุปกรณ์

1) เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี รุ่น GC-14A มี

ตัวตรวจวัดแบบเปลวไอออนเซชัน (Flame Ionization Detector; FID) ต่อพ่วงกับเครื่องประมวลผล Shimadzu รุ่น CR-4A Chromatopac จากบริษัท Shimadzu Co., Ltd. (ประเทศญี่ปุ่น)

2) คอลัมน์ BP-1 (100% Dimethyl Polysiloxane) และ BPX-70 (70% Cyanopropyl Polysilphenylene Siloxane) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มม. ความหนาของวักภาคหนึ่ง 0.25 ไมโครเมตร ยาว 30 ม. ทั้งสองคอลัมน์จากบริษัท SGE Pty. Ltd. (ประเทศออสเตรเลีย) และ Quick-sealed column connector จากบริษัท Supelco (ประเทศสหรัฐอเมริกา)

3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

1) ฉีดสารมาตรฐานนอร์มัลอัลเคนที่มีความยาวของสายคาร์บอนอยู่ในช่วง 17-22 อะตอม บนคอลัมน์ BP-1 และคอลัมน์ BPX-70 ที่อุณหภูมิคงที่ค่าต่างๆ เพื่อหาค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ (a, b, c และ d) ของสมการ (9) และตรวจสอบความถูกต้องของค่าคงตัวที่ได้ โดยการทำนายค่าจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารโดยใช้สมการ (9)

2) หาค่าคงตัว a, b, c และ d เช่นเดียวกับข้อ 1) แต่เปลี่ยนใช้คอลัมน์ 2 ชนิดซึ่งต่อกันในลักษณะอนุกรมที่สัดส่วนความยาว 3 อัตราส่วน ได้แก่ 25 BP-1:75 BPX-70, 50 BP-1:50 BPX-70 และ 75 BP-1:25 BPX-70

3) คำนวณค่าเวลาคงค้างของสารไม่คงค้างในคอลัมน์ที่ 1 (t_{M1}) และในคอลัมน์ที่ 2 (t_{M2}) ของคอลัมน์สองชนิดที่ต่อกันในลักษณะอนุกรมทั้ง 3 อัตราส่วนตามความยาว ตามวิธีของ กรูณา เกษร์สุวรรณและคณะ [11]

4) คำนวณค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊สของสารที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากับศูนย์ ($\Delta_{sln}^s G_0$) ตามสมการ (14) และพลังงานอิสระของการถ่ายโอน จากสารละลายไปเป็นแก๊สที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน ($\delta_{sln}^s G$) ตามสมการ (15) โดยอาศัยค่าคงตัว a, c และ b, d ที่ทำได้จากคอลัมน์ทั้ง 5 แบบ จากนั้นทำนายค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{sln}^s G$) ของสารนอร์มัลอัลเคน ตามสมการ (13)

3.4 การคำนวณค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์

ค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ทั้งสี่ (a, b, c และ d) หาตามวิธีของ Krisnangkura และคณะ [7] โดยเมื่อพิจารณาที่จำนวนคาร์บอน (z) คงที่ สมการ (9) จะลดรูปลงเป็นสมการ (16) ซึ่งก็คือสมการของ van't Hoff นั่นเอง

$$\ln k = a' + \frac{b'}{T} \quad (16)$$

โดยที่ a' คือจุดตัดแกน y

$$a' = a + bz = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta + \frac{z\delta S}{R}$$

b' คือความชันของกราฟ

$$b' = c + dz = -\frac{\Delta H_0}{R} - \frac{z\delta H}{R}$$

เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ (T) คงที่ สมการ (9) จะลดรูปลงเป็นสมการ (17) ซึ่งเป็นสมการของ Martin [12] ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับจำนวนคาร์บอนของสารในอนุกรมเดียวกัน และมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง

$$\ln k = a'' + b''z \quad (17)$$

โดยที่ a'' คือจุดตัดแกน y

$$a'' = a + \frac{c}{T} = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta - \frac{\Delta H_0}{RT}$$

b'' คือความชันของกราฟ

$$b'' = b + \frac{d}{T} = \frac{\delta S}{R} - \frac{\delta H}{RT}$$

a'' และ b'' หาได้จากการเขียนกราฟระหว่างค่า $\ln k$ กับ $1/T$ จะได้ค่าความชันเป็น b'' และจุดตัดแกน y เป็น a'' ซึ่งคำนวณได้โดย Microsoft Excel Version 8.0 จากนั้นนำค่า a'' และ b'' ไปหาความสัมพันธ์กับจำนวนคาร์บอน จะได้ค่าคงตัว a, b, c และ d ซึ่งคำนวณได้โดย Microsoft Excel Version 8.0 เช่นเดียวกัน แทนค่าคงตัวทั้งสองลงในสมการ (9) ค่าคงตัวทั้งสองที่ได้ทั้งสองวิธี (สมการ (16) และสมการ (17)) เป็นค่าเดียวกัน

4. ผลการทดลองและวิจัย

4.1 คอลัมน์ BP-1

4.1.1 การหาค่าคงตัว a, b, c และ d ของ สารนอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BP-1 ที่ สภาวะอุณหภูมิคงที่

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์หาตามวิธีของ Krisnangkura และคณะ [7] โดยการฉีดสารมาตรฐานนอร์มัลอัลเคนที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ บนคอลัมน์ BP-1 ได้ค่าเวลาคงค้าง ไม่ปรับแก้ และเมื่อลบด้วยค่าเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง (retention time of unretained

compound) จะได้ค่าเวลาคงค้างปรับแก้ (adjusted retention time) และทำให้อยู่ในรูปของ retention factor คือ $(\frac{t_R - t_M}{t_M})$ เมื่อใส่ natural logarithm จะได้ $\ln(\frac{t_R - t_M}{t_M})$ แล้วนำมาสร้างกราฟกับจำนวนคาร์บอนซึ่งจะ ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

ตารางที่ 1 แสดงค่า $\ln(\frac{t_R - t_M}{t_M})$ จำนวนคาร์บอน และ อุณหภูมิที่ใช้ทดลองพร้อมค่าคงตัวของคอลัมน์ของสาร นอร์มัลอัลเคนที่แยกบนคอลัมน์ BP-1

ตารางที่ 1 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง $\ln(\frac{t_R - t_M}{t_M})$ กับจำนวนคาร์บอนและ ส่วนกลับของอุณหภูมิของสารนอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BP-1

Carbon number	ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง					intercept	slope
	$\ln(\frac{t_R - t_M}{t_M})$						
	190 °C	195 °C	200 °C	205 °C	210 °C		
17	0.944	0.778	0.617	0.454	0.298	-14.663	7228.58
18	1.318	1.143	0.973	0.801	0.635	-15.189	7645.77
19	1.693	1.509	1.329	1.147	0.973	-15.704	8057.75
20	2.068	1.875	1.686	1.494	1.310	-16.250	8484.58
21	2.444	2.241	2.042	1.842	1.649	-16.770	8899.63
22	2.817	2.605	2.398	2.187	1.985	-17.290	9313.48
intercept	-5.427	-5.437	-5.439	-5.440	-5.440	-5.712(a)	130.15(c)
slope	0.375	0.366	0.356	0.347	0.338	-0.526(b)	417.51(d)

หมายเหตุ $a = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta$, $b = \frac{\delta S}{R}$, $c = -\frac{\Delta H_0}{R}$ และ $d = -\frac{\delta H}{R}$ [7]

จากผลการทดลองและคำนวณ สามารถเขียนสรุป สมการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารนอร์มัลอัลเคน บน

คอลัมน์ BP-1 ได้ดังนี้

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -5.712 - 0.526z + \frac{130.15}{T} + \frac{417.51z}{T} \tag{18}$$

จากสมการ (18) สามารถใช้ทำนายจำนวนคาร์บอน อะตอมของสารตัวอย่างนอร์มัลอัลเคน ในกรณีที่ทราบค่า

เวลาคงค้างที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ หรือทำนายค่า เวลาคงค้างสารตัวอย่างที่ทราบจำนวนคาร์บอน

4.1.2 การทดสอบสมการวิเคราะห์เอกลักษณ์ ของสารนอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BP-1 ด้วยวิธีทางคณิตศาสตร์

จากการคำนวณจำนวนคาร์บอนของสาร

นอร์มัลอัลเคน ที่สภาวะอุณหภูมิคงที่บนคอลัมน์ BP-1 ด้วย
สมการ (18) แล้วนำค่าที่คำนวณได้ไปเปรียบเทียบกับ
จำนวนคาร์บอนของสารมาตรฐานและคำนวณหาร้อยละ
ของความคลาดเคลื่อน และได้สรุปไว้ในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าจำนวนคาร์บอนที่คำนวณได้จากสมการ (18) ของสารนอร์มัลอัลเคน
และค่าร้อยละของความคลาดเคลื่อน (ตัวเลขในวงเล็บ) บนคอลัมน์
BP-1

ค่าจำนวนคาร์บอน ของสารมาตรฐาน	ค่าจำนวนคาร์บอนที่คำนวณได้จากสมการ (18)				
	190 °C	195 °C	200 °C	205 °C	210 °C
17	17.00	17.00	17.01	17.00	17.00
	(0.00)	(0.00)	(0.06)	(0.00)	(0.00)
18	18.00	18.00	18.01	18.00	18.00
	(0.00)	(0.00)	(0.06)	(0.00)	(0.00)
19	19.00	19.00	19.01	19.00	19.00
	(0.00)	(0.00)	(0.05)	(0.00)	(0.00)
20	20.00	20.00	20.01	20.00	20.00
	(0.00)	(0.00)	(0.05)	(0.00)	(0.00)
21	21.00	21.00	21.01	21.00	21.00
	(0.00)	(0.00)	(0.05)	(0.00)	(0.00)
22	21.99	22.00	22.01	22.00	22.00
	(-0.04)	(0.00)	(0.04)	(0.00)	(0.00)

จากตารางที่ 2 พบว่าค่าร้อยละของความคลาดเคลื่อน
ระหว่างจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการคำนวณที่ทราบค่า
เวลาคงค้างที่อุณหภูมิต่างๆ กับจำนวนคาร์บอนของสาร
มาตรฐานมีค่าน้อยมากอยู่ในช่วง -0.04 ถึง 0.06

4.2 คอลัมน์ BPX-70

4.2.1 การหาค่าคงตัว a, b, c และ d ของสาร นอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BPX-70 ที่ สภาวะอุณหภูมิคงที่

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์หาตามวิธีของ
Krisnangkura และคณะ [7] โดยการฉีดสารมาตรฐาน

นอร์มัลอัลเคนที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ บนคอลัมน์
BPX-70 ได้ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ และเมื่อลบด้วยค่า
เวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง จะได้ค่าเวลาคงค้างปรับแก้
และทำให้อยู่ในรูปของ retention factor คือ $\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$
เมื่อใส่ natural logarithm จะได้ $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ แล้วนำมา
สร้างกราฟกับจำนวนคาร์บอนซึ่งจะได้ความสัมพันธ์เชิง
เส้นตรง

ตารางที่ 3 แสดงค่า $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ จำนวนคาร์บอน และ
อุณหภูมิที่ใช้ทดลองพร้อมค่าคงตัวของคอลัมน์ของสาร
นอร์มัลอัลเคนที่แยกบนคอลัมน์ BPX-70

ตารางที่ 3 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ กับจำนวนคาร์บอนและส่วนกลับของอุณหภูมิของสารนอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BPX-70

Carbon number	ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง					intercept	slope
	$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$						
	150 °C	155 °C	160 °C	165 °C	170 °C		
17	-1.049	-1.236	-1.412	-1.581	-1.753	-16.594	6576.67
18	-0.672	-0.870	-1.057	-1.236	-1.420	-17.188	6987.78
19	-0.296	-0.505	-0.703	-0.894	-1.088	-17.793	7403.22
20	0.081	-0.139	-0.349	-0.550	-0.756	-18.388	7814.33
21	0.460	0.228	0.007	-0.204	-0.422	-19.001	8234.23
22	0.835	0.593	0.360	0.139	-0.090	-19.583	8639.29
intercept	-7.456	-7.456	-7.440	-7.429	-7.409	-6.401(a)	-449.02(c)
slope	0.377	0.366	0.355	0.344	0.333	-0.600(b)	413.24(d)

$$\text{หมายเหตุ } a = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta, b = \frac{\delta S}{R}, c = -\frac{\Delta H_0}{R} \text{ และ } d = -\frac{\delta H}{R} [7]$$

จากผลการทดลองและคำนวณ สามารถเขียนสรุป คอลัมน์ BPX-70 ได้ดังนี้
สมการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารนอร์มัลอัลเคน บน

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -6.401 - 0.600z - \frac{449.02}{T} + \frac{413.24}{T} \quad (19)$$

จากสมการ (19) สามารถใช้ทำนายจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารตัวอย่างนอร์มัลอัลเคน ในกรณีที่ทราบค่าเวลาคงค้างที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ หรือทำนายค่าเวลาคงค้างสารตัวอย่างที่ทราบจำนวนคาร์บอน

4.2.2 การทดสอบสมการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารนอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BPX-70 ด้วยวิธีทางคณิตศาสตร์

จากการคำนวณจำนวนคาร์บอนของสารนอร์มัลอัลเคนที่สภาวะอุณหภูมิคงที่บนคอลัมน์ BPX-70 ด้วยสมการ (19) แล้วนำค่าที่คำนวณได้ไปเปรียบเทียบกับจำนวนคาร์บอนของสารมาตรฐานและคำนวณหาร้อยละของความคลาดเคลื่อน และได้สรุปไว้ในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ค่าจำนวนคาร์บอนที่คำนวณได้จากสมการ (19) ของสารนอร์มัลอัลเคน และค่าร้อยละของความคลาดเคลื่อน (ตัวเลขในวงเล็บ) บนคอลัมน์ BPX-70

ค่าจำนวนคาร์บอน ของสารมาตรฐาน	ค่าจำนวนคาร์บอนที่คำนวณได้จากสมการ (19)				
	150 °C	155 °C	160 °C	165 °C	170 °C
17	17.01	16.99	16.99	17.01	17.00
	(0.06)	(-0.06)	(-0.06)	(0.06)	(0.00)
18	18.01	17.99	18.00	18.01	18.00
	(0.06)	(-0.06)	(0.00)	(0.06)	(0.00)
19	19.00	18.99	18.99	19.01	19.00
	(0.00)	(-0.05)	(-0.05)	(0.05)	(0.00)
20	20.00	19.99	19.99	20.01	19.99
	(0.00)	(-0.05)	(-0.05)	(0.05)	(-0.05)
21	21.01	21.00	21.00	21.01	21.00
	(0.05)	(0.00)	(0.00)	(0.05)	(0.00)
22	22.00	21.99	21.99	22.01	21.99
	(0.00)	(-0.04)	(-0.04)	(0.04)	(-0.04)

จากตารางที่ 4 พบว่าค่าร้อยละของความคลาดเคลื่อนระหว่างจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการคำนวณที่ทราบค่าเวลาคงค้างที่อุณหภูมิต่างๆ กับจำนวนคาร์บอนของสารมาตรฐานมีค่าน้อยมากอยู่ในช่วง -0.06 ถึง 0.06

4.3 คอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 25:75

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์หาตามวิธีของ Krisnangkura และคณะ [7] โดยการฉีดสารมาตรฐานนอร์มัลอัลเคนที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ บนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วย

อัตราส่วน 25:75 ได้ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ และเมื่อลบด้วยค่าเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง จะได้ค่าเวลาคงค้างปรับแก้ และทำให้อยู่ในรูปของ retention factor คือ $(\frac{t_R - t_M}{t_M})$ เมื่อใส่ natural logarithm จะได้ $\ln(\frac{t_R - t_M}{t_M})$ แล้วนำมาสร้างกราฟกับจำนวนคาร์บอน ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

ตารางที่ 5 แสดงค่า $\ln(\frac{t_R - t_M}{t_M})$ จำนวนคาร์บอน และอุณหภูมิที่ใช้ทดลองพร้อมค่าคงตัวของคอลัมน์ของสารนอร์มัลอัลเคนที่แยกบนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 25:75

ตารางที่ 5 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ กับจำนวนคาร์บอน และ ส่วนกลับของอุณหภูมิของสารนอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 25:75

Carbon number	ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง					intercept	slope
	$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$						
	160 °C	165 °C	170 °C	175 °C	180 °C		
17	0.058	-0.137	-0.327	-0.509	-0.683	-16.753	7280.61
18	0.479	0.273	0.071	-0.121	-0.306	-17.322	7709.36
19	0.903	0.685	0.473	0.269	0.074	-17.893	8140.16
20	1.325	1.096	0.872	0.659	0.452	-18.466	8571.39
21	1.750	1.509	1.275	1.051	0.832	-19.047	9007.26
22	2.173	1.920	1.675	1.440	1.211	-19.625	9440.54
intercept	-7.137	-7.134	-7.140	-7.142	-7.124	-6.981(a)	-68.35(c)
slope	0.423	0.412	0.401	0.390	0.379	-0.575(b)	432.13(d)

$$\text{หมายเหตุ } a = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta, b = \frac{\delta S}{R}, c = -\frac{\Delta H_0}{R} \text{ และ } d = -\frac{\delta H}{R} [7]$$

จากผลการทดลองและคำนวณ สามารถเขียนสรุปสมการวิเคราะห์ที่เอกลักษณ์ของสารนอร์มัลอัลเคน บน

คอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 25:75 ได้ดังนี้

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -6.981 - 0.575z - \frac{68.35}{T} + \frac{432.13z}{T} \quad (20)$$

จากสมการ (20) สามารถใช้ทำนายจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารตัวอย่างนอร์มัลอัลเคน ในกรณีที่ทราบค่าเวลาคงค้างที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ หรือทำนายค่าเวลาคงค้างสารตัวอย่างที่ทราบจำนวนคาร์บอน

4.4 คอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 50:50

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์หาตามวิธีของ Krisnangkura และคณะ [7] โดยการฉีดสารมาตรฐานนอร์มัลอัลเคนที่สภาวะอุณหภูมิกิ่งที่ต่างๆ บนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วย

อัตราส่วน 50:50 ได้ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ และเมื่อลบด้วยค่าเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง จะได้ค่าเวลาคงค้างปรับแก้ และทำให้อยู่ในรูปของ retention factor คือ $\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ เมื่อใส่ natural logarithm จะได้ $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ แล้วนำมาสร้างกราฟกับจำนวนคาร์บอน ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

ตารางที่ 6 แสดงค่า $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ จำนวนคาร์บอน และ อุณหภูมิที่ใช้ทดลองพร้อมค่าคงตัวของคอลัมน์ของสารนอร์มัลอัลเคนที่แยกบนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 50:50

ตารางที่ 6 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ กับจำนวนคาร์บอน และ ส่วนกลับของอุณหภูมิของสารนอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 50:50

Carbon number	ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง					intercept	slope
	$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$						
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C		
17	-0.626	-0.786	-0.975	-1.133	-1.295	-16.579	7231.01
18	-0.247	-0.418	-0.617	-0.785	-0.956	-17.146	7659.51
19	0.133	-0.148	-0.259	-0.436	-0.617	-17.722	8092.64
20	0.517	0.321	0.100	-0.085	-0.276	-18.340	8545.40
21	0.897	0.689	0.461	0.267	0.064	-18.872	8958.58
22	1.276	1.056	0.823	0.620	0.404	-19.358	9350.53
intercept	-7.099	-7.052	-7.091	-7.094	-7.075	-7.036(a)	-21.65(c)
slope	0.381	0.369	0.360	0.351	0.340	-0.562(b)	427.07(d)

$$\text{หมายเหตุ } a = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta, b = \frac{\delta S}{R}, c = -\frac{\Delta H_0}{R} \text{ และ } d = -\frac{\delta H}{R} \quad [7]$$

จากผลการทดลองและคำนวณ สามารถเขียนสรุปสมการวิเคราะห์ที่เอกลักษณ์ของสารนอร์มัลอัลเคน บน

คอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 50:50 ได้ดังนี้

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -7.036 - 0.562z - \frac{21.65}{T} + \frac{427.07z}{T} \quad (21)$$

จากสมการ (21) สามารถใช้ทำนายจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารตัวอย่างนอร์มัลอัลเคน ในกรณีที่ทราบค่าเวลาคงค้างที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ หรือทำนายค่าเวลาคงค้างสารตัวอย่างที่ทราบจำนวนคาร์บอน

4.5 คอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 75:25

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์หาตามวิธีของ Krisnangkura และคณะ [7] โดยการฉีดสารมาตรฐานนอร์มัลอัลเคนที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ บนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วย

อัตราส่วน 75:25 ได้ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ และเมื่อลบด้วยค่าเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง จะได้ค่าเวลาคงค้างปรับแก้ และทำให้อยู่ในรูปของ retention factor คือ $\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ เมื่อใส่ natural logarithm จะได้ $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ แล้วนำมาสร้างกราฟกับจำนวนคาร์บอน ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

ตารางที่ 7 แสดงค่า $\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ จำนวนคาร์บอน และ อุณหภูมิที่ใช้ทดลองพร้อมค่าคงตัวของคอลัมน์ของสารนอร์มัลอัลเคนที่แยกบนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 75:25

ตารางที่ 7 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$ กับจำนวนคาร์บอน และ ส่วนกลับของอุณหภูมิของสารนอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 75: 25

Carbon number	ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง $\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$					intercept	slope
	160 °C	165 °C	170 °C	175 °C	180 °C		
17	1.796	1.560	1.356	1.157	0.967	-16.906	8095.62
18	2.233	1.986	1.771	1.561	1.361	-17.441	8516.59
19	2.672	2.414	2.187	1.968	1.757	-17.981	8940.85
20	3.111	2.842	2.604	2.373	2.152	-18.535	9370.99
21	3.549	3.268	3.019	2.779	2.546	-19.066	9790.24
22	3.987	3.694	3.434	3.185	2.941	-19.612	10216.79
intercept	-5.656	-5.700	-5.713	-5.740	-5.748	-7.693(a)	877.74(c)
slope	0.438	0.427	0.416	0.406	0.395	-0.542(b)	424.48(d)

หมายเหตุ $a = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta$, $b = \frac{\delta S}{R}$, $c = -\frac{\Delta H_0}{R}$ และ $d = -\frac{\delta H}{R}$ [7]

จากผลการทดลองและคำนวณ สามารถเขียนสรุปสมการวิเคราะห์ที่เอกลักษณ์ของสารนอร์มัลอัลเคน บน

คอลัมน์ BP-1 ต่อกับคอลัมน์ BPX-70 ในลักษณะอนุกรมด้วยอัตราส่วน 75:25 ได้ดังนี้

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -7.693 - 0.542z + \frac{877.74}{T} + \frac{424.48z}{T} \quad (22)$$

จากสมการ (22) สามารถใช้ทำนายจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารตัวอย่างนอร์มัลอัลเคน ในกรณีที่ทราบค่าเวลาคงค้างที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ หรือทำนายค่าเวลาคงค้างสารตัวอย่างที่ทราบจำนวนคาร์บอน

จากการหาค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารนอร์มัลอัลเคนบนคอลัมน์ชนิดต่างๆ ที่ได้อธิบายข้างต้น ได้ผลการศึกษารวบรวมไว้ในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ (a, b, c และ d) ของสารนอร์มัลอัลเคนบนคอลัมน์ชนิดต่างๆ

ชนิดของคอลัมน์	a	b	c	d
100% BP-1	- 5.712	- 0.526	130.15	417.51
25 BP-1 : 75 BPX-70	- 6.981	- 0.575	- 68.35	432.13
50 BP-1 : 50 BPX-70	- 7.036	- 0.562	- 21.65	427.07
75 BP-1 : 25 BPX-70	- 7.693	- 0.542	877.74	424.48
100% BPX-70	- 6.401	- 0.600	- 449.02	413.24

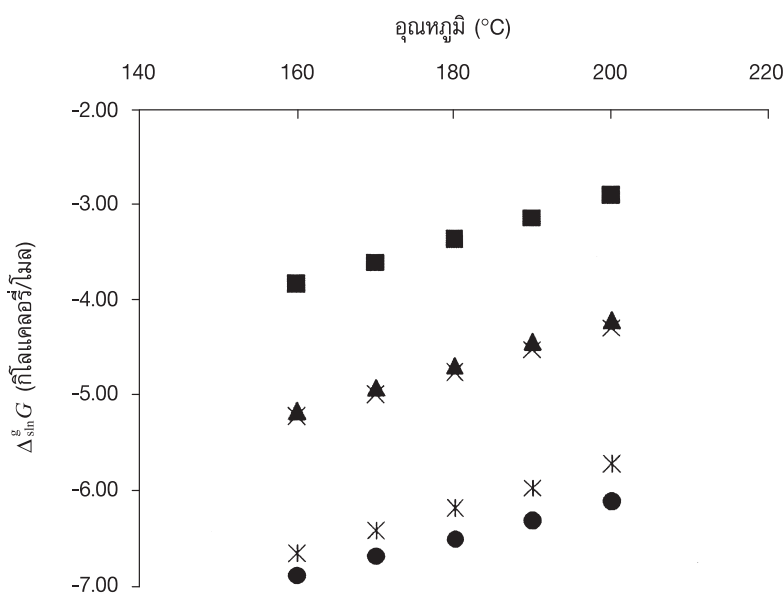
4.6 การคำนวณค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอน จากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$) ของสาร นอร์มัลอัลเคน บนคอลัมน์ทั้ง 5 แบบ

ผลการคำนวณค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอน
จากสารละลายไปเป็นแก๊สของสารนอร์มัลอัลเคนบนคอลัมน์

BP-1, คอลัมน์ BPX-70, คอลัมน์ 25 BP-1: 75 BPX-70,
คอลัมน์ 50 BP-1: 50 BPX-70 และคอลัมน์ 75 BP-1:
25 BPX-70 ตามสมการ (13) แสดงไว้ในตารางที่ 9 และ
กราฟรูปที่ 1

ตารางที่ 9 ค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ (kcal/mol))
ของสารนอร์มัลอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากับ 18 บนคอลัมน์ทั้ง 5 แบบ
ที่อุณหภูมิต่างๆ

ชนิดของคอลัมน์	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C
100% BPX-70	- 3.84	- 3.61	- 3.37	- 3.14	- 2.91
25 BP-1 : 75 BPX-70	- 5.16	- 4.92	- 4.69	- 4.44	- 4.22
50 BP-1 : 50 BPX-70	- 5.22	- 5.00	- 4.77	- 4.52	- 4.29
75 BP-1 : 25 BPX-70	- 6.66	- 6.42	- 6.18	- 5.96	- 5.71
100% BP-1	- 6.88	- 6.68	- 6.50	- 6.31	- 6.11



รูปที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ ของสารนอร์มัลอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอน
เท่ากับ 18 อะตอม กับอุณหภูมิบนคอลัมน์ทั้ง 5 แบบ จากบนลงล่างดังนี้:

- 100%BPX-70, ▲ 25 BP-1 : 75 BPX-70, × 50 BP-1 : 50 BPX-70,
- × 75 BP-1 : 25 BPX-70, ● 100% BP-1

5. สรุปผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการทดลองในตารางที่ 9 และกราฟรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่า

พลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$) ของสารนอร์มัลอัลเคนบนคอลัมน์ทั้ง 5 แบบ ในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ศึกษามีค่าน้อยกว่าศูนย์ แสดงว่าปฏิกิริยาการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊สของสารนอร์มัลอัลเคนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction)

อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นส่งผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงที่ไร้ระเบียบ (disorder) หรือการเปลี่ยนแปลงค่าเอนโทรปีของการถ่ายโอนสารนอร์มัลอัลเคนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$) เพิ่มขึ้น ดังนั้นค่า $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ จึงมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

สารนอร์มัลอัลเคนเป็นสารไฮโดรคาร์บอนอิมัลซีไม่มีขั้ว ดังนั้นการละลายหรือการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊สของสารนอร์มัลอัลเคนบนวัฏภาคหนึ่งที่ไม่มีขั้ว (BP-1) จะต้องใช้พลังงานอิสระ (ตุกกลิน) สูงกว่าวัฏภาคหนึ่งที่มีขั้วสูง (BPX-70) [9] ดังนั้นค่า $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ ของสารนอร์มัลอัลเคนบนคอลัมน์ BP-1 จึงมีค่าเป็นลบมากกว่าบนคอลัมน์ BPX-70

คอลัมน์แคพิลลารีสองชนิดที่มีวัฏภาคหนึ่งต่างกันคือ คอลัมน์แรกเป็นคอลัมน์ที่ไม่มีขั้ว (BP-1) ต่อกันในลักษณะอนุกรมกับคอลัมน์ที่สองซึ่งเป็นคอลัมน์ที่มีขั้วสูง (BPX-70) ในอัตราส่วนตามความยาวต่างๆ กันคือ อัตราส่วน BP-1:BPX-70 เท่ากับ 25:75, 50:50 และ 75:25 ผลจากการศึกษาพบว่าค่า $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ ของสารนอร์มัลอัลเคนมีค่าเรียงตามลำดับจากน้อยไปมาก ดังนี้คือ $\text{BPX-70} < 25:75 \leq 50:50 < 75:25 < \text{BP-1}$ ดังนั้น จึงสามารถเรียงลำดับสภาพขั้วของคอลัมน์จากมากไปน้อยดังนี้คือ $\text{BPX-70} > 25:75 > 50:50 \geq 75:25 > \text{BP-1}$ กล่าวคือโพลาริตีของคอลัมน์ที่ต่อกันมีค่าอยู่ระหว่างโพลาริตีของคอลัมน์ที่ใช้

จากกราฟรูปที่ 1 แสดงให้เห็นชัดเจนว่าคอลัมน์ 2 ชนิดคือคอลัมน์ BP-1: BPX-70 ที่สัดส่วนความยาว เท่ากับ 25:75 และ 50:50 มีค่า $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ ใกล้เคียงกันมากทั้งนี้เนื่องจากนอกจากสัดส่วนความยาวของคอลัมน์ที่นำมาต่อกัน จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโพลาริตีของคอลัมน์แล้ว ลำดับ

การต่อคอลัมน์ที่มีขั้วและไม่ขั้วก่อนและหลังมีอิทธิพลต่อโพลาริตีของคอลัมน์ที่ได้เช่นเดียวกัน ดังยืนยันด้วยงานวิจัยของ Chanegriha และคณะ [14] ซึ่งได้ทดลองใช้คอลัมน์ที่ต่อกันในลักษณะอนุกรมที่สัดส่วนต่างๆ กัน ในลักษณะที่ต่อคอลัมน์มีขั้วอยู่ด้านหน้า หรือไว้ด้านหลังและรายงานว่าคอลัมน์ด้านหน้ามีอิทธิพลต่อโพลาริตีรวมของคอลัมน์ที่ต่อกัน นอกจากนี้ยังรายงานด้วยว่าโพลาริตีรวมของคอลัมน์ที่เชื่อมต่อกันในลักษณะอนุกรมขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยได้แก่ ความยาว เส้นผ่านศูนย์กลาง และความหนาของฟิล์มของแต่ละคอลัมน์ที่นำมาใช้ ดังนั้นงานวิจัยที่น่าเสนอนี้จะมีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้นหากได้ทำการทดลองสลับขั้วของคอลัมน์

งานวิจัยนี้สรุปได้ว่าสามารถหาค่าพลังงานอิสระของการถ่ายโอนจากสารละลายไปเป็นแก๊ส ($\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$) ของสารนอร์มัลอัลเคนที่วิเคราะห์บนคอลัมน์ชนิดต่างๆ ทั้งคอลัมน์เดี่ยวและคอลัมน์ที่ต่อกันในลักษณะอนุกรมได้ และสามารถหาค่า $\Delta_{\text{sln}}^{\text{g}}G$ นี้ในการจำแนกและบ่งชี้สภาพขั้วของแคพิลลารี คอลัมน์ที่มีวัฏภาคหนึ่งต่างๆ ได้ นอกจากนี้ยังสามารถใช้สมการ (13) ในทำนายค่าของสารนอร์มัลอัลเคนอื่นๆ ที่มีจำนวนคาร์บอน (z) แตกต่างกันไป และที่อุณหภูมิ (T) อื่นนอกเหนือจากการทดลองได้อีกด้วย

6. กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

7. เอกสารอ้างอิง

1. McReynolds, W.O., 1970, "Characterization of Some Liquid Phases", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 8, pp. 685-691.
2. Szentirmai, Z., Tarjan, G., and Takacs, J., 1972, "Contribution to the Theory of the Retention Index System: V. Characterization of Polarity of Stationary Phases. McReynolds System", *Journal of Chromatography*, Vol. 73, pp. 11-18.
3. Snyder, L.R., 1974, "Classification of the Solvent Properties of Common Lipids", *Journal of Chromatography*, Vol. 92, pp. 223-230.

4. Tarjan, G., Nyiredi, S., Gyor, M., Lombasi, E.R., Lombasi, T.S., Budaheygi, M. V., Meszdaros, S. J., and Takacs, J., 1982, "Thirtieth Anniversary of the Retention Index According to Kovats in Gas Liquid Chromatography", *Journal of Chromatography*, Vol. 472, pp. 1-92.
5. Castello, G. and D'Amato, G., 1992, "Fast Evaluation of the Polarity of Gas Chromatographic Columns Using the Difference in Apparent Carbon Number of Linear Alkanes and Alcohols with the Same Retention", *Journal of Chromatography*, Vol. 623, pp. 289-295.
6. สุนิสา ภูติภินโยวัฒน์, 2550, *ค่าเวลาคงค้างของลิปิดในคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิลต่างๆ กัน*, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 102 หน้า.
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. Martin, A. J. P. and Synge, R. L. M., 1941, "A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phase. 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.
9. ภัทรภรณ์ แก้วกุล และคณิต กฤษณ์งูร, 2550, "พลังงานอิสระของการดูดซับกับการแยกสารในคอลัมน์แก๊สโซลิคขนาดสั้น", *วารสารวิจัยและพัฒนา มจร.*, ปีที่ 30, ฉบับที่ 3, หน้า 501-512.
10. Srisaipet, A., Aryasuk, K., Lilitchan, S. and Krisnangkura, K., 2007, "The Relationship between Vaporization Enthalpy, and Enthalpy of Transfer from Solution to Gas: An Extension of the Martin Equation", *Journal of Chemical Thermodynamic*, Vol. 39, pp. 1077-1084.
11. กรุณา เกษร์สุวรรณ, กรณ์กนก อายุสุข และคณิต กฤษณ์งูร, 2551, "การทำนายค่าเวลาคงค้างของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และสารนอร์มัลอัลเคน ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ที่ใช้คอลัมน์แคปิลลารีสองชนิดซึ่งต่อกันในลักษณะอนุกรม", *วารสารวิจัยและพัฒนา มจร.*, ปีที่ 31, ฉบับที่ 1, หน้า 75-92.
12. Martin, A. J. P., 1950, "Some Theoretical Aspects of Partition Chromatography", *Biochemical Society symposium (partition chromatography)*, Vol. 3, pp. 4-20.
13. คณิต กฤษณ์งูร, 2538, *แก๊สโครมาโตกราฟี*, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 94.
14. Chanegriha, N., Baaliouamer, A., and Rolando, C., 1998, "Polarity Changes During Capillary Gas Chromatographic and Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis Using Serially Coupled Columns of Different Natures and Temperature Programming: Application to the Identification of Constituents of Essential Oils", *Journal of Chromatography A*, Vol. 819, pp. 61-65.