

การทำนายค่าเอนทัลปีของการละลายและเอนทัลปีของการกลายเป็นไอ ของสารในแก๊สโครมาโตกราฟี

กรณีกนก อายุสุข¹ คณิต กฤษณ์งูร²

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ท่าข้าม บางขุนเทียน กรุงเทพฯ 10150

และ สุภัทรา ลิลิตชาญ³

มหาวิทยาลัยมหิดล ถนนราชวิถี พญาไท กรุงเทพฯ 10400

รับเมื่อ 21 กุมภาพันธ์ 2548 ดอกรับเมื่อ 25 พฤษภาคม 2548

บทคัดย่อ

ค่าเอนทัลปีของการละลาย ($-\Delta H_{\text{sol}}$) ของสารกลุ่มนอร์มัลอัลเคน และกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ ที่วิเคราะห์ด้วยคอลัมน์ไม่มีขั้ว บีพี1 สามารถทำนายได้จากค่าจำนวนคาร์บอนโดยอาศัยสมการการทำนายเอกลักษณ์สารในแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) ซึ่งเสนอโดย Krisnangkura และคณะ [1] ดังในสมการที่ (1)

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

เมื่อ k คือค่าตัวประกอบคงค้าง T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (k) ส่วน a , b , c และ d คือค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของคอลัมน์

ข้อดีของการใช้วิธีที่นำเสนอนี้เมื่อเทียบกับวิธีการเขียนกราฟของ van't Hoff คือสามารถทำนายค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ของสารในอนุกรมเดียวกันได้โดยตรงจากค่าจำนวนคาร์บอนโดยไม่ต้องฉีดสารเข้าเครื่อง GC

นอกจากนี้ การนำวิธีที่เสนอนี้มาใช้ร่วมกับการหาค่าเอนทัลปีของการกลายเป็นไอ ($-\Delta H_{\text{vap}}$) ซึ่งเสนอโดย Chickos และคณะ [2] พบว่าสามารถทำนายค่า ΔH_{vap} ที่ 298.15 K ของสารทั้งสองกลุ่มนี้ได้อย่างแม่นยำ โดยความแตกต่างสูงสุดระหว่างค่าที่คำนวณได้กับค่าจากเอกสารอ้างอิงของสารนอร์มัลอัลเคน และกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้เป็นมาตรฐานเปรียบเทียบ เท่ากับร้อยละ 1.74 และ 2.56 ตามลำดับ

จากผลการวิจัยที่ได้นี้ทำให้คาดหมายว่าสามารถใช้วิธีที่นำเสนอในการทำนายค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ และ ΔH_{vap} ของสารกลุ่มอื่นๆ เช่น คีโตน อัลดีไฮด์ หรือไขมันแอลกอฮอล์ ได้เช่นเดียวกัน

คำสำคัญ : กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ / แก๊สโครมาโตกราฟี / นอร์มัลอัลเคน / เอนทัลปีของการละลาย / เอนทัลปีของการกลายเป็นไอ

¹ อาจารย์ สายวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

² รองศาสตราจารย์ สายวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี

³ อาจารย์ สาขาโภชนศาสตร์ คณะสาธารณสุขศาสตร์

Forecasting Enthalpies of Solution ($-\Delta H_{\text{sol}}$) and Enthalpies of Vaporization (ΔH_{vap}) of Solute in Gas Chromatography

Kornkanok Aryasuk¹, Kanit Krisnangkura²,

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

and Supathra Lilitchan³

Mahidol University, Rajavithi Rd., Phayathai, Bangkok 10400

Received 21 February 2005 ; accepted 25 May 2005

Abstract

The enthalpy of solution of ($-\Delta H_{\text{sol}}$) *n*-alkanes and fatty acid methyl esters (FAMES) on BP1 (non-polar) column can easily be estimated from their carbon numbers (*z*) by the equation (1) which was proposed by Krisnangkura *et al.* [1]

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

where *k* is retention factor, *T* is the absolute temperature, and a, b, c and d are thermodynamic constants of the column.

The advantage of the present method compared to the van't Hoff plot method is that the $-\Delta H_{\text{sol}}$ of solute in the homologous series can be directly estimated and by passing the GC analyses.

In addition, combining the proposed method to that of Chickos *et al.* [2] could be used for calculating the molar enthalpy of vaporization (ΔH_{vap} at 298.15 K). The highest difference between the calculated ΔH_{vap} and reference data are 1.74% and 2.56% for the standard *n*-alkanes and FAMES, respectively.

It is speculated that the $-\Delta H_{\text{sol}}$ and ΔH_{vap} of other compounds such as ketones, aldehydes and fatty alcohols could also be estimated by using the methods as proposed in this study.

Keywords : Fatty Acid Methyl Ester / Gas Chromatography / *n*-Alkane / Enthalpy of Solution / Enthalpy of Vaporization

¹ Lecturer, Division of Biochemical Technology, School of Bioresources and Technology.

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

³ Lecturer, Division of Nutrition, Faculty of Public Health.

1. บทนำ

แก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography; GC) เป็นเทคนิคหนึ่งที่เหมาะสมในการนำมาใช้วัดสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสาร และมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีดั้งเดิมที่ใช้ในการหาสมบัติทางฟิสิกส์เคมี (physicochemical properties) หลายประการคือ สารที่นำมาวิเคราะห์ไม่จำเป็นต้องอยู่ในรูปสารบริสุทธิ์ ใช้ปริมาณสารตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อย เป็นวิธีที่ง่าย และรวดเร็ว ค่าที่หาได้มีความแม่นยำและเชื่อถือได้ นอกจากนี้ GC ยังเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์ในการหาปฏิสัมพันธ์ระหว่างสารกับวัฏภาคหนึ่ง (solute-stationary phase (solvent) interaction) ซึ่งสมดุลระหว่างแก๊ส-ของเหลวในคอลัมน์ GC มักแสดงด้วยค่าคงที่ของการแบ่งละลาย (distribution constant; K) หรือค่าพลังงานอิสระ (free energy) ค่าเอนทัลปี และเอนโทรปีของการละลาย (enthalpy- ; $-\Delta H_{\text{sol}}$ และ entropy of solution; ΔS_{sol}) โดย $-\Delta H_{\text{sol}}$ เป็นค่าที่สำคัญที่สุด และมักจะหาเพื่อแสดงให้เห็นถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างสารกับวัฏภาคหนึ่ง ค่านี้สามารถนำไปใช้ในการหาค่าอุณหภูมิต่ำสุดที่วัฏภาคหนึ่งนั้นสามารถใช้งานได้ รวมถึงการเลือกตัวทำละลาย (solvent) ที่ดีที่สุดสำหรับใช้เป็นวัฏภาคหนึ่ง (polymer stationary phase) และตัวทำละลายที่จะใช้สำหรับล้าง (rinsing) bonded phase ในแคพิลลารีคอลัมน์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้แสดงถึงโพลาไรตีของคอลัมน์ได้ในขณะที่ ΔH_{vap} ก็มีประโยชน์ในการหาค่าอุณหภูมิสูงสุดของคอลัมน์ที่วัฏภาคหนึ่งนั้นสามารถใช้งานได้ นอกจากนี้การทราบถึงสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสาร เช่น กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (fatty acid methyl ester; FAMES) ซึ่งนิยมใช้ในอุตสาหกรรมชกกลาง เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ ดีเซล หรือเป็นสารหล่อลื่น ยังมีความจำเป็นต่อวิศวกรเคมีในการออกแบบถังเก็บ การเลือกชนิดของสารอินทรีย์ที่ใช้สกัด (solvent extractor) หรือการออกแบบคอลัมน์กักเก็บ เป็นต้น

1.1 การหาค่าเอนทัลปีของการละลาย ($-\Delta H_{\text{sol}}$) โดย GC

การหาค่าเอนทัลปีของการละลาย ($-\Delta H_{\text{sol}}$) โดย GC นั้น มีรายงานไว้หลายวิธี ได้แก่

1.1.1 การคำนวณจากค่าความชันของกราฟระหว่างค่าของ $\ln V_g$ กับ $1/T$

วิธีนี้เหมาะกับการหาค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ จากคอลัมน์แบบแพคเนื่องจากการวัดค่า V_g ของแคพิลลารีคอลัมน์ทำได้ยาก เพราะไม่ทราบความหนาที่แน่นอนของฟิล์มเคลือบ ทำให้ไม่ทราบมวลที่แน่นอนของวัฏภาคหนึ่ง นอกจากนี้การวัดอัตราการไหลของแก๊สตัวพาที่ความเร็วต่างๆ ทำได้ยาก Cai และคณะ [3] เสนอสมการที่โยงมาจากทฤษฎีการเคลื่อนที่ของสารในโครมาโตกราฟีแบบแบ่งละลายมาใช้ในการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี และเอนโทรปีของการละลายในแก๊ส-ของเหลวโครมาโตกราฟี ดังสมการที่ (2)

$$\ln V_g^0 = -\frac{\Delta H_{\text{sol}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{sol}}}{R} + \ln(R \times 273.2 \times V_s I W_s) \quad (2)$$

โดย V_g^0 คือ ปริมาตรคงค้างจำเพาะ T คือ อุณหภูมิของคอลัมน์ R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส V_s คือ ปริมาตรของวัฏภาคหนึ่ง และ W_s คือ มวลของวัฏภาคหนึ่ง

ซึ่งสมการนี้นอกจากหาค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ และ ΔS_{sol} จากความชัน และจุดตัดแกนของกราฟระหว่าง $\ln V_g^0$ กับ $1/T$ ของสารชนิดต่างๆ ตามลำดับแล้ว งานวิจัยนี้ยังเปรียบเทียบให้เห็นความมีขั้วสัมพันธ์ของวัฏภาคหนึ่ง (relative polarity of stationary phase) จากค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ของสารที่แยกด้วยคอลัมน์แบบแพคที่มีขั้วต่างๆ กันด้วย เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Polanuer และคณะ [4] ซึ่งหาค่าเอนทัลปีจากสมการที่ (3)

$$\Delta H_{\text{sol}} = -R \frac{d \ln V_g^0}{d(1/T)} \quad (3)$$

ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการละลายที่หาได้ไปใช้ประโยชน์ในการหาค่าอุณหภูมิในการใช้งาน (Temperature limit; T_{lim}) ของคอลัมน์ด้วย

1.1.2 การคำนวณจากความสัมพันธ์ของค่าเวลาคงค้างกับจุดเดือด

Héberger และ Kowalska [5] นำเสนอวิธีการซึ่งเหมาะกับการประมาณค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ที่ศึกษาโดยใช้คอลัมน์ชนิดไม่มีขั้วหรือมีขั้วเล็กน้อย โดยการคำนวณจะไม่คำนึงถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อข้อมูลค่าคงค้าง

1.1.3 การคำนวณจากค่าตัวประกอบคงค้าง (retention factor; k)

วิธีนี้นิยมใช้กันมากเนื่องจากคำนวณได้ง่ายจากโครมาโตแกรม เช่นงานวิจัยของ Li และคณะ [6] ซึ่งศึกษากลไก (mechanism) การคงค้างของสาร aromatic 37 ชนิด ที่ประกอบไปด้วยสาร positional isomer 12 กลุ่มบนคอลัมน์ crown ether polysiloxane 2 ชนิด โดยวัดค่าตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์ ได้แก่ ค่าเอนทัลปี ($-\Delta H_{\text{sol}}$) เอนโทรปี (ΔS_{sol}) พลังงานอิสระของการละลาย (ΔG_{sol}) และความแตกต่างของค่าเอนทัลปี [$\Delta(-\Delta H)$] และเอนโทรปี [$\Delta(\Delta S)$] โดยอาศัยสมการที่ (4)

$$\ln k = -\frac{\Delta H_{\text{sol}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{sol}}}{R} - \ln \beta \quad (4)$$

โดยค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ และ ΔS_{sol} ของสารคำนวณด้วยวิธี least-square methods จากความชัน ($-H_{\text{sol}}/R$) และจุดตัดแกน ($\frac{\Delta S_{\text{sol}}}{R} - \ln \beta$) ของกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 90 ถึง 240 °ซ ท่างกันช่วงละ 10 °ซ ส่วนค่า $\Delta(-\Delta H)$ และ $\Delta(\Delta S)$ หาได้จากสมการที่ (5)

$$\ln \alpha = \frac{-(\Delta H_1 - \Delta H_2)}{RT} + \frac{\Delta S_1 - \Delta S_2}{R} = \frac{-\Delta(\Delta H)}{RT} + \frac{\Delta(\Delta S)}{R} \quad (5)$$

เมื่อ α คือ ค่าประสิทธิภาพการแยก (separation factor)

สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่วัดได้นำไปใช้ในการพิจารณาการคงค้าง การเลือกชนิดของวัฏภาคหนึ่ง และอุณหภูมิที่เหมาะสมของคอลัมน์ต่อการแยกสาร positional isomer ทั้ง 12 กลุ่ม ออกจากกันเช่นเดียวกับ Li และ Carr [7] regression $\log k$ กับ $1/T$ (van't Hoff plot) และหาค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ จากสมการที่ (6)

$$\frac{d \log k}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{sol}}}{2.303R} \quad (6)$$

1.1.4 การคำนวณจากความชันของกราฟระหว่าง $\ln(k/T)$ กับ $1/T$

วิธีนี้ Görgényi และ Héberger [8] ได้พัฒนาขึ้นโดยเห็นค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ที่คำนวณจากค่า $\ln V_g$ และ $\ln k$ กับ $1/T$ ให้ค่าที่แตกต่างกันอันเนื่องมาจากสภาวะมาตรฐานที่ใช้ ความเข้มข้น หรือความดันของสารในวัฏภาคเคลื่อนที่แตกต่างกัน จึงโยงความสัมพันธ์ระหว่าง V_g กับ k เข้าด้วยกันได้เป็นสมการที่ใช้อธิบายถึงบทบาทของอุณหภูมิที่มีต่อการคงค้างตั้งสมการที่ (7) หรือสมการที่ (8)

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sol}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{sol}}}{R} + \ln \frac{W_s R}{M V_M^0} \quad (7)$$

หรือ

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sol}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{sol}}}{R} + C'' \quad (8)$$

โดย W_s คือ ค่ามวลของวัฏภาคนิ่ง M คือ relative molar mass of stationary phase, V_M^0 คือ ปริมาตรคงค้างของสารไม่คงค้างที่ปรับแก้แล้ว (corrected gas hold-up volume)

ซึ่งต่อมา Héberger และ Görgényi [9] ได้รายงานว่าสมการด้านบนนี้ใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่จำกัด คือต้องถือว่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ และ ΔS_{sol} ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิเท่านั้น จึงได้เสนอสมการใหม่ขึ้นมาเพื่อให้ใช้ได้กับช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้นโดยนำกฎของ Kirchoff และกฎข้อที่ 3 ของเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งอธิบายผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าเอนทัลปี และเอนโทรปีมาใช้ ได้เป็นสมการที่ (9)

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = -\frac{-\Delta H_{\text{sol}, T_0}}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \left[\frac{T_0}{T} + \ln T \right] + C'' \quad (9)$$

เมื่อ T_0 คือ อุณหภูมิอ้างอิง ΔC_p คือ ผลต่างของค่าความจุความร้อนที่ความดันคงที่ (difference in molar heat capacity at constant P) และ C'' คือ ค่าคงที่

สมการ (9) นี้ สามารถใช้ในการคำนวณค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ได้แม่นยำมากขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ที่คำนวณได้จากแต่ละวิธีที่เสนอมานี้จำเป็นต้องนิยามตัวอย่างเข้าไปในคอลัมน์ GC ทุกครั้ง จึงจะคำนวณค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ออกมาได้ ทำให้ไม่สะดวกในการใช้งานและเสียค่าใช้จ่ายสูง โดยเฉพาะในตัวอย่างที่มีราคาแพง

ในปี 1997 Krisnangkura และคณะ [1] ได้เสนอสมการที่โยงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเวลาชะ (t_R) จำนวนคาร์บอน (z) กับพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เข้าเป็นสมการทำนายการเคลื่อนที่ของสารใน GC โดยไม่อาศัยสารอ้างอิงตั้งสมการที่ (10) หรือสมการที่ (1)

$$\ln k = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln \beta + \frac{z \delta S}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{z \delta H}{RT} \quad (10)$$

หรือ

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

โดยที่ a , b , c และ d คือ ค่าคงที่ของคอลัมน์ซึ่งจำเพาะสำหรับสารตัวอย่างและวัฏภาคหนึ่งๆ มีค่าเท่ากับ $\frac{\Delta S_0}{R} - \ln\beta$, $\frac{\delta S}{R}$, $-\frac{\Delta H_0}{RT}$ และ $-\frac{\delta H}{R}$ ตามลำดับ T คืออุณหภูมิคอลัมน์ (K), z คือจำนวนคาร์บอน k คือตัวประกอบคงค้าง (retention factor) มีค่าเท่ากับ $\frac{t_R - t_M}{t_M}$ เมื่อ t_R และ t_M คือ เวลาคงค้างของสารตัวอย่าง และสารไม่คงค้าง ตามลำดับ

$-\Delta H_0$ และ $-\delta H$ คือ ค่าเอนทัลปีของการละลายของสารสมมุติที่มีจำนวนคาร์บอนเป็น 0 และค่าเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งคาร์บอนอะตอม ตามลำดับ

ΔS_0 และ δS คือ ค่าเอนโทรปีของการละลายของสารสมมุติที่มีจำนวนคาร์บอนเป็น 0 และค่าเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งคาร์บอนอะตอม ตามลำดับ

และ β (phase ratio of column) คือ อัตราส่วนระหว่างปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรของวัฏภาคหนึ่ง

สมการ (1) สามารถนำมาใช้ในการคำนวณค่าเวลาชะ ค่าดัชนีคงค้างของโกแวกซ์ (I) และค่าความยาวคาร์บอนเทียบเท่า (ECL) ของสารได้อย่างถูกต้อง [10, 11]

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ a , b , c และ d กับค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ในสมการที่ (10) และสมการที่ (1) ข้างต้น ดังนั้นหากต้องการหาค่าเอนทัลปี และเอนโทรปีของการละลายของสารใดๆ ที่แยกบนคอลัมน์ชนิดใดไม่มีข้อจำกัดได้จากสมการที่ (11) และสมการที่ (12) ตามลำดับ

$$-\Delta H_{sol} = (\Delta H_0) + (z\delta H_0) \text{ หรือ } -\Delta H_{sol} = (c \times R) + (dz \times R) \quad (11)$$

$$\text{และ} \quad \Delta S_{sol} = \Delta S_0 + z\delta S \text{ หรือ } \Delta S_{sol} = (a + \ln\beta)R + (bz \times R) \quad (12)$$

1.2 การหาค่า ΔH_{vap} จาก $-\Delta H_{sol}$ โดยวิธี Correlation Gas Chromatography

Chickos และคณะ [11] ได้อธิบายวิธีการหาค่า ΔH_{vap} ของสารที่อุณหภูมิปกติ (25 °ซ หรือ 298.15 K) โดยวิธี Correlation Gas Chromatography ของสารอินทรีย์ไว้หลายกลุ่มด้วยกัน รวมไปถึงสารกลุ่มนอร์มัลอัลเคน [12] polychlorinated biphenyl [13] และ กลุ่ม crown ether [14] ซึ่ง Verevkin และคณะ [15-17] ได้นำหลักการนี้มาใช้ในการหาค่า ΔH_{vap} ของสารกลุ่มอื่นๆ เพิ่มเติมได้แก่ สารกลุ่ม branched esters, monoolefin hydrocarbons และ branched chain alcohols โดยได้พิสูจน์ให้เห็นว่าการหาค่า H_{vap} โดยวิธีนี้มีค่าใกล้เคียงกับวิธีการระเหย (transpiration method) มาก และสามารถหาค่า ΔH_{vap} ของสารตัวอย่างที่ต้องการทราบได้อย่างรวดเร็วและแม่นยำ

1.2.1 หลักการหาค่า ΔH_{vap} จาก $-\Delta H_{\text{sol}}$ โดยวิธี Correlation Gas Chromatography ของ Chickos และคณะ [2]

Chickos และคณะ [2] ได้ใช้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}$ ซึ่งให้คำนิยามว่าเป็น เอนทัลปีของการเคลื่อนย้ายสารจากสถานะสารละลายไปยังสถานะแก๊ส (enthalpies of transfer from solution to the gas phase) กับค่า ΔH_{vap} ซึ่งค่า ΔH_{vap} ของสารสามารถหาได้จากเอกสารอ้างอิง กราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรง ทำให้คำนวณค่า ΔH_{vap} ของสารที่ต้องการได้จากความชันและจุดตัดแกนของกราฟ การหาค่า ΔH_{vap} โดยวิธี correlation GC มีขั้นตอนดังนี้คือ

1.2.1.1 หาค่า $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}$ ของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงโดยวิธีทาง GC

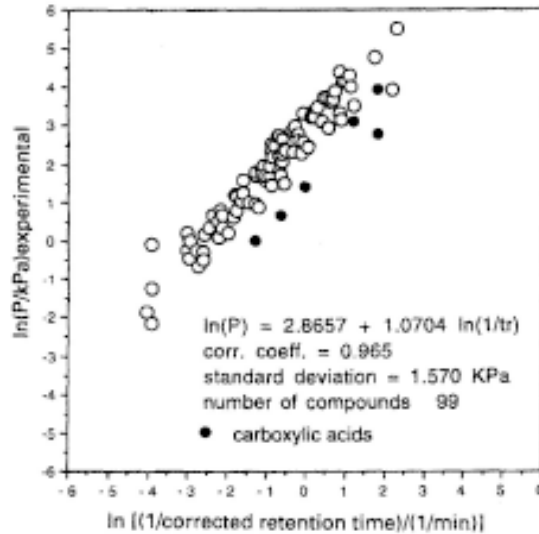
โดยฉีดสารผสมระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงเข้าไปในคอลัมน์ชนิดไม่มีขั้ว (เช่น DB-1) หรือมีขั้วเล็กน้อย (เช่น DB-5) เก็บข้อมูลค่าเวลาคงค้างของสารตัวอย่างและสารไม่คงค้างแล้วนำมาพลอตกราฟระหว่างค่า $\ln(1/t'_R)$ กับ $1/T$ เมื่อ t'_R เป็นค่าคงค้างของสารที่ปรับแก้แล้ว โดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(1/t'_R)$ กับ $1/T$ มีที่มาจากกราฟความสัมพันธ์ Clausius-Clapeyron ระหว่าง $\ln(p)$ กับ $1/T$ ในสมการของ Clausius-Clapeyron ดังสมการ (13)

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}}{RT} + c \quad (13)$$

เมื่อ p คือ ค่าความดันไอ (vapor pressure) มีหน่วย Pa, T คือ อุณหภูมิ (K), c คือ ค่าคงที่

เนื่องจากค่าเวลาคงค้างที่ปรับแก้ของสารที่แยกบนคอลัมน์ที่มีวัฏภาคหนึ่งชนิดไม่มีขั้วแปรผกผันกับค่าความดันไอของสาร ดังในรูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(p)$ กับ $\ln(1/t'_R)$ ของสารที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างๆ เช่น อัลเคน อัลคีน แอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และอีเธอร์ เป็นต้น จำนวน 99 ตัวอย่าง ซึ่งได้ความสัมพันธ์ดังสมการที่ (14)

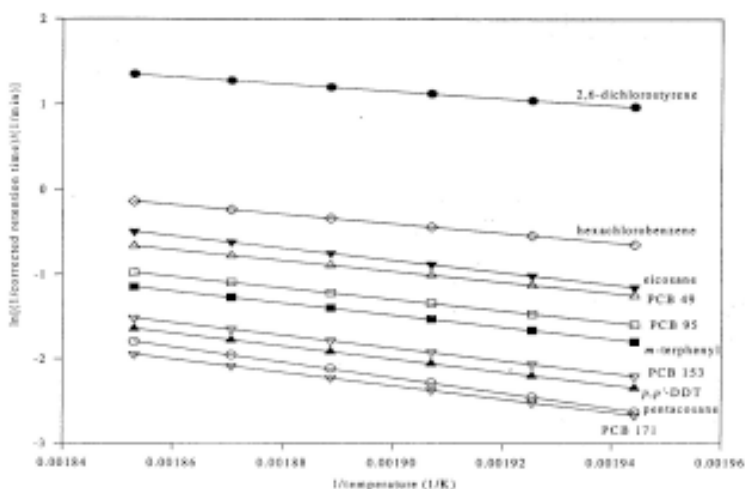
$$\ln(p) = 1.0704\ln(1/t'_R) + 2.8657, R^2 = 0.965 \quad (14)$$



รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมของความดันไอกับค่าลอการิทึมของค่าเวลาลากค้างที่ปรับแก้แล้วของสารหมู่ฟังก์ชันต่างๆ จากการทดลองเดียวกัน [2]

จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (13) และ (14) ดังกล่าว Chickos และคณะ [2] สามารถหาค่า ΔH_{sol}^{vap} ได้จากความชันของกราฟ $\ln(1/t'_R)$ กับ $1/T$ คุณด้วยค่าคงที่ของแก๊ส

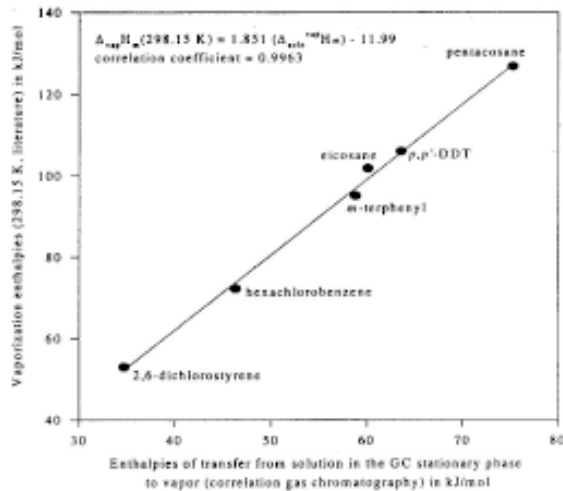
ตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/t'_R)$ กับ $1/T$ ของสารอ้างอิงและสารตัวอย่างในกลุ่ม polychlorinated biphenyl แสดงไว้ดังรูปที่ 2 (ชื่อสารตัวอย่างแสดงไว้ในตารางที่ 1)



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/t'_R)$ กับ $1/T$ ของสารอ้างอิงและสารตัวอย่างในกลุ่ม polychlorinated biphenyl [13]

1.2.1.2 หาข้อมูลค่า ΔH_{vap} ที่อุณหภูมิ 298.15 K ของสารที่ใช้อ้างอิงในข้อ 1.2.1.1 จากเอกสารอ้างอิง

1.2.1.3 เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}$ ที่หาได้ในข้อ 1.2.1.1 กับค่า ΔH_{vap} ของสารอ้างอิงในข้อ 1.2.1.2 ซึ่งจะได้กราฟเส้นตรงดังแสดงตัวอย่างไว้ในรูปที่ 3



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔH_{vap} (ที่อุณหภูมิ 298.15 K, จากเอกสารอ้างอิง) และใน GC ของสารอ้างอิง ซึ่งหาได้จากความชันของกราฟคูณด้วยค่าคงที่ของแก๊สของกราฟรูปที่ 2 [13]

จากกราฟรูปที่ 3 ได้สมการเส้นตรงที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}$ และ ΔH_{vap} ดังในสมการที่ (15)

$$\Delta H_{\text{vap}} = 1.851(\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}) - 11.99 \quad (15)$$

1.2.1.4 คำนวณค่า ΔH_{vap} ของสารตัวอย่างโดยใช้สมการ (15)

ซึ่งจากข้อมูลที่ยกตัวอย่างมาสามารถคำนวณค่า ΔH_{vap} ของสารตัวอย่าง polychlorinated biphenyl ได้ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ความชันของกราฟรูปที่ 2 ค่า $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}$ ซึ่งคำนวณจากความชันของกราฟ ค่า ΔH_{vap} จากเอกสารอ้างอิงและ ΔH_{vap} ที่คำนวณจากความสัมพันธ์ของ $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}$ กับ ΔH_{vap} ในสมการที่ (15) [13]

สาร	ความชันของกราฟรูปที่ 2	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{vap}}$ (correlation GC), kJ/mol	ΔH_{vap} (298.15 K), kJ/mol	
			ค่าจากเอกสารอ้างอิง	ค่าคำนวณจากสมการ (15)
2,6-dichlorostyrene	-4176	34.7	53.0	52.3
Hexachlorobenzene	-5569	46.3	72.3	73.7
<i>p,p'</i> -DDT	-7642	63.5	106.0	105.6
<i>m</i> -terphenyl	-7070	58.8	95.1	96.8
eicosane	-7227	60.1	101.8	99.2
pentacosane	-9049	75.2	126.9	127.3
2,2',4,5'-tetrachlorobiphenyl (PCB 49)	-6418	53.4		86.8
2,2',3,5',6-pentachlorobiphenyl (PCB 95)	-6747	56.1		91.9
2,2',4,4',5,5',-hexachlorobiphenyl (PCB 153)	-7494	62.3		103.4
2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphenyl (PCB 171)	-7869	65.4		109.1

การหาค่า ΔH_{vap} โดยวิธี correlation GC ของสารกลุ่มอื่นๆ ก็ทำในลักษณะเดียวกัน [12-17] โดยความแม่นยำของค่า ΔH_{vap} ที่คำนวณได้ขึ้นอยู่กับความถูกต้องของค่า ΔH_{sol} ที่ได้จากเอกสารอ้างอิง อย่างไรก็ตามวิธีการที่นำเสนอนี้มีข้อจำกัด คือสารตัวอย่างที่ต้องการหาค่า ΔH_{vap} ต้องมีโครงสร้างคล้ายคลึงกับสารอ้างอิง และจะต้องฉีดสารตัวอย่างไปพร้อมกับสารอ้างอิงทุกครั้ง

ดังนั้นจากคำจำกัดความของค่าคงที่ c และ d ของคอลัมน์จึงเห็นว่าสามารถนำมาใช้ในการหาค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ของสารใน GC ได้ โดยอาศัยหลักการเดียวกับการคำนวณจากค่าตัวประกอบคงค้าง (*k*) หรือ van't Hoff plots ($\ln k$ กับ $1/T$) แต่วิธีการนี้มีข้อได้เปรียบกว่า คือสามารถทำนายค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ของสารที่อยู่ในอนุกรมเดียวกับสารที่มีค่าคงที่ของคอลัมน์ไว้แล้ว โดยไม่จำเป็นต้องทราบค่าเวลาคงค้างของสารทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์

นอกจากนี้การนำวิธีการหาค่าเอนทัลปีของการกลายเป็นไอ (ΔH_{vap}) โดยวิธีที่เรียกว่า correlation gas chromatography ซึ่งเสนอโดย Chickos และคณะ [2] มาโยงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ที่หาได้กับค่า ΔH_{vap} ซึ่งมีอยู่ในเอกสารอ้างอิงทำให้สามารถหาค่า ΔH_{vap} ของสารจากค่าดัชนีคงค้างของโกแวกซ์ (*I*) หรือค่าความยาวคาร์บอนเทียบเท่า (*ECL*) ของสารได้โดยไม่ต้องฉีดสารตัวอย่าง

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอวิธีทำนายค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ และ ΔH_{vap} ของนอร์มัลอัลเคน และ FAMES ด้วยวิธีทาง GC โดยการหาค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ จากค่าคงตัว c และ d ในสมการ (1) ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับการคำนวณค่า *k* ในข้อ 3 แต่สิ่งที่ต่างกันคือวิธีการในข้อเสนอนี้มีความสะดวกกว่า เนื่องจากสามารถคำนวณค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ของสารชนิดอื่นๆ ที่อยู่ในอนุกรมเดียวกันได้โดยไม่ต้องทำการทดลองฉีดสารตัวอย่างเข้าเครื่อง GC จากนั้นจะโยงความสัมพันธ์ระหว่างค่า

$-\Delta H_{\text{sol}}$ ที่คำนวณได้กับค่า ΔH_{vap} ของสารชนิดนั้นๆ ที่อุณหภูมิ 298.15 K (25 °C) เพื่อใช้ในการทำนายค่า ΔH_{vap}

2. ทฤษฎี

จากสมการที่ (10) และ/หรือสมการที่ (1) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ กับจำนวนคาร์บอน (z) และส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1/T$) จะเห็นว่าค่า $\ln k$ ขึ้นอยู่กับ 2 ปัจจัย คือ จำนวนคาร์บอนและอุณหภูมิ ดังนั้นหากพิจารณาที่ละปัจจัยจะมีความสัมพันธ์ดังนี้

พิจารณาที่จำนวนคาร์บอน (z) คงที่ สมการ (1) จะลดรูปลงเป็นไปตามสมการ (16) ซึ่งได้เป็นสมการของ van't Hoff นั้นเอง

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

โดยที่ a' คือ จุดตัดแกน y

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

b' คือ ความชันของกราฟ

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

เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ (T) คงที่ สมการที่ (1) จะลดรูปลงเป็นไปตามสมการที่ (17) ซึ่งเป็นไปตามสมการของ James และ Martin [18] ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log k$ กับจำนวนคาร์บอนของสารในอนุกรมเดียวกัน ซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง

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

โดยที่ a'' คือ จุดตัดแกน y

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

b'' คือ ความชันของกราฟ

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

ดังนั้นสมการ (1) นี้ นอกจากจะนำไปใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ได้แล้ว ยังสามารถนำมาใช้ในการหาค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการละลายของสารใน GC ได้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม การหาค่าเอนโทรปีมักไม่นิยมทำกันเนื่องจากมีเทอมของ β เข้ามาเกี่ยวข้อง ซึ่งค่านี้หาค่าแม่นยำได้ค่อนข้างยาก

3. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 สารตัวอย่าง

สารมาตรฐานนอร์มัลอัลเคน และ FAMES จากบริษัทซิกมาเคมิคัล จำกัด (Sigma Chemicals, St. Louis, USA)

3.2 คอลัมน์

ในการทดลองใช้แคพิลารีคอลัมน์บีพี1 (BP1) ขนาด 25 ม. x 0.32 มม. x 0.25 ไมโครเมตร จากบริษัท SGE (Ringwood, Australia) ที่เคลือบด้วยวัสดุภาคหนึ่งชนิดไม่มีขั้ว (100% dimethylpolysiloxane)

3.3 แก๊สโครมาโตกราฟี

ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีรุ่น Shimadzu 14A มีตัวตรวจวัดแบบ flame ionization detector (FID) ต่อพ่วงเครื่องประมวลผล CR-4A (ทั้งหมดจากบริษัทซิมัทซึ ประเทศญี่ปุ่น) การวิเคราะห์สารทำโดยใช้ระบบการฉีดสารแบบ split-splitless โดยมีแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สตัวพาที่อัตราการไหล 0.5-1.5 มิลลิเมตร/นาที อุณหภูมิของส่วนฉีดสารและตัวตรวจวัด 250 และ 270 °ซ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองขึ้นอยู่กับชนิดของสาร

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 เปรียบเทียบการหาค่า $-\Delta H_{sol}$ จาก $\ln k$ และจากค่าคงที่ c และ d

การหาค่า $-\Delta H_{sol}$ จาก $\ln k$ ที่ใช้กันทั่วไปได้จากการเขียนกราฟ van't Hoff ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ โดยใช้ข้อมูลค่าเวลาคงค้างของสารตัวอย่างและสารโม้คงค้าง (t_R และ t_M) ที่อุณหภูมิต่างๆ แต่ในงานวิจัยนี้จะนำเสนอวิธีการหาค่า $-\Delta H_{sol}$ จาก $\ln k$ อีกรูปแบบหนึ่ง คือหาจากค่าคงที่ c และ d ในสมการทำนายเอกลักษณ์สารสมการที่ (10)

ตารางที่ 2 และ 3 แสดงค่า $\ln k$ ค่าความชัน จุดตัดแกน และค่าคงที่ของสมการที่ (1) ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งแยกบนคอลัมน์บีพี1 ของสารนอร์มัลอัลเคน และ FAMES ตามลำดับ

ตารางที่ 2 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง ($\ln k$) ของนอร์มัลอัลเคนที่แยกบนคอลัมน์บีพี1 ที่อุณหภูมิ 190 – 220 °ซ และค่าคงที่ a, b, c และ d ของสมการที่ (1)

Z	Natural logarithm of retention factor ($\ln k$)							Intercept (a [*])	Slope (b [*])	R ²
	190 °ซ	195 °ซ	200 °ซ	205 °ซ	210 °ซ	215 °ซ	220 °ซ			
	2.159*	2.136*	2.113*	2.091*	2.070*	2.049*	2.028*			
16	0.304	0.140	-0.015	-0.162	-0.311	-0.456	-0.587	-14.367	6792.45	0.9999
17	0.677	0.503	0.339	0.183	0.025	-0.129	-0.268	-14.875	7200.37	0.9999
18	1.051	0.867	0.694	0.529	0.362	0.199	0.052	-15.393	7613.16	0.9999
19	1.425	1.232	1.050	0.874	0.699	0.528	0.373	-15.899	8021.00	0.9999
20	1.800	1.597	1.405	1.220	1.037	0.856	0.694	-16.420	8435.54	0.9999
21	2.173	1.961	1.760	1.566	1.373	1.184	1.013	-16.932	8845.54	0.9999
22	2.546	2.323	2.114	1.910	1.709	1.512	1.332	-17.435	9251.03	0.9999
Intercept (a ['])	-5.677	-5.684	-5.695	-5.690	-5.701	-5.706	-5.707	-6.169 (a)	226.98 (c)	0.9619
Slope (b ['])	0.374	0.364	0.355	0.346	0.337	0.328	0.320	-0.512 (b)	410.30 (d)	0.9999

* $1/T \times 10^{-3}$ (K⁻¹); a, b, c และ d คือ ค่าคงที่ของคอลัมน์ในสมการที่ (1)

ตารางที่ 3 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง ($\ln k$) ของ FAMES ที่แยกบนคอลัมน์บีพี1 ที่อุณหภูมิ 210 – 240 °ซ และค่าคงที่ a, b, c และ d ของสมการที่ (1)

Z	Natural logarithm of retention factor ($\ln k$)							Intercept (a [*])	Slope (b [*])	R ²
	210 °ซ	215 °ซ	220 °ซ	225 °ซ	230 °ซ	235 °ซ	240 °ซ			
	2.070*	2.049*	2.028*	2.007*	1.987*	1.968*	1.949*			
16	0.710	0.546	0.385	0.226	0.077	-0.072	-0.218	-15.158	7665.69	1.0000
17	1.054	0.880	0.711	0.544	0.386	0.231	0.076	-15.657	8072.55	1.0000
18	1.395	1.213	1.036	0.861	0.695	0.531	0.369	-16.133	8467.29	1.0000
19	1.735	1.544	1.358	1.176	1.002	0.831	0.661	-16.609	8861.52	1.0000
20	2.072	1.874	1.680	1.489	1.307	1.128	0.952	-17.091	9257.41	1.0000
Intercept (a ['])	-4.738	-4.765	-4.791	-4.822	-4.844	-4.871	-4.898	-7.458 (a)	1314.56 (c)	0.9996
Slope (b ['])	0.341	0.332	0.324	0.316	0.308	0.300	0.293	-0.482 (b)	397.24 (d)	1.0000

* $1/T \times 10^{-3}$ (K⁻¹); a, b, c และ d คือ ค่าคงที่ของคอลัมน์ในสมการที่ (1)

4.1.1 การหาค่า $-\Delta H_{sol}$ จากค่า $\ln k$ โดยวิธีเขียนกราฟ van't Hoff

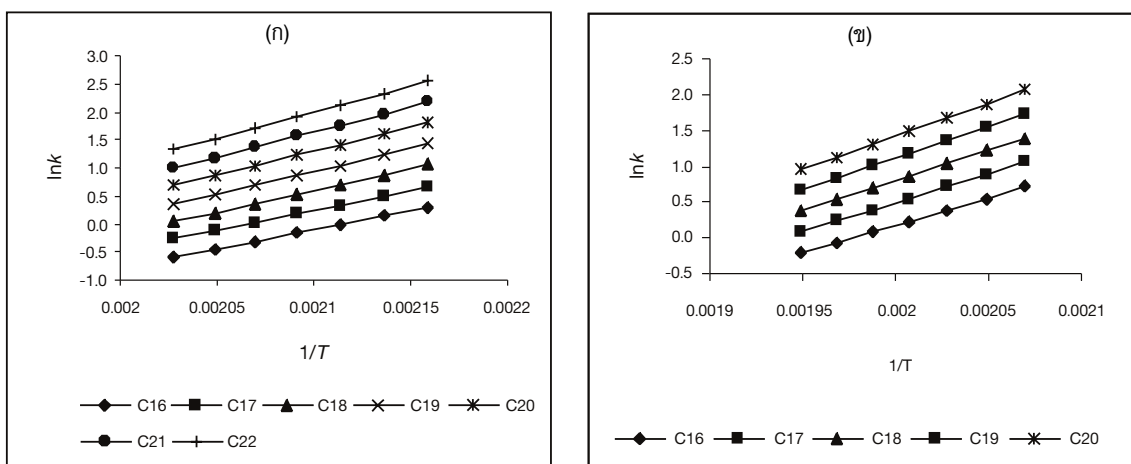
จากข้อมูลค่า $\ln k$ ในตารางที่ 2 และตารางที่ 3 สามารถหาค่า $-\Delta H_{sol}$ จากการเขียนกราฟ van't Hoff ($\ln k$ กับ $1/T$) โดยอาศัยความสัมพันธ์ของสมการ $\ln k = -\frac{\Delta H_{sol}}{RT} + \frac{\Delta S_{sol}}{R} - \ln \beta$ ได้ดังรูปที่ 4 ซึ่งกราฟแต่ละเส้นมีค่าความชันดังแสดงในคอลัมน์ที่ 10 ของตารางที่ 2 และตารางที่ 3 โดยมีค่าความเชื่อมั่น (R^2) เท่ากับ 0.9999 และ 1.0000 สำหรับสารนอร์มัลอัลเคนและ FAMEs ตามลำดับ จากค่าความชันดังกล่าวซึ่งมีค่าเท่ากับ $-\Delta H_{sol}/R$ ทำให้สามารถคำนวณค่า $-\Delta H_{sol}$ ได้โดยนำค่าคงที่ของแก๊ส ($R = 1.98588 \text{ cal/g-mol-K}$) มาคูณ ค่าที่คำนวณได้แสดงไว้ในคอลัมน์ที่ 2 และ 5 ของตารางที่ 4

4.1.2 การหาค่า $-\Delta H_{sol}$ จากค่าคงที่ c และ d ของสมการที่ (10)

ในตารางที่ 2 และ 3 ได้รายงานค่าคงที่ (a, b, c และ d) ของคอลัมน์สำหรับสารนอร์มัลอัลเคน และ FAMEs ไว้ ซึ่งค่าคงที่ c และ d เกี่ยวข้องโดยตรงกับค่า $-\Delta H_{sol}$ ดังแสดงให้เห็นในสมการที่ (11) ดังนั้นจึงสามารถคำนวณค่า $-\Delta H_{sol}$ ของสารแต่ละชนิดที่แยกบนคอลัมน์บีพี1 ได้โดยการแทนค่า R และจำนวนคาร์บอนอะตอมเข้าไปในสมการที่ (11) ยกตัวอย่างเช่น สารนอร์มัลอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 16 สามารถหาค่า $-\Delta H_{sol}$ ได้โดยการแทนค่า R และจำนวนคาร์บอนลงในสมการที่ (11) ได้ค่าดังสมการที่ (18)

$$-\Delta H_{sol} = (226.98 \times 1.98588) + (16 \times 410.30 \times 1.98588) = 13.49 \text{ kcal/mol-K} \quad (18)$$

ค่า $-\Delta H_{sol}$ ของสารนอร์มัลอัลเคน และ FAMEs ชนิดอื่นๆ ที่คำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ (van't Hoff plot) ที่แยกบนคอลัมน์บีพี1

(ก) สารนอร์มัลอัลเคน ($C_{16}-C_{22}$) ใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 190-220 °ซ ค่าความชันของกราฟแต่ละเส้นแสดงไว้ในคอลัมน์ที่ 10 ของตารางที่ 2

(ข) FAMEs ($C_{16}-C_{20}$) ใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 210-240 °ซ ค่าความชันของกราฟแต่ละเส้นแสดงไว้ในคอลัมน์ที่ 10 ของตารางที่ 3

จากตารางที่ 4 จะเห็นว่าการคำนวณค่า $-\Delta H_{sol}$ จากค่าคงที่ c และ d ให้ค่าใกล้เคียงกับการคำนวณจากกราฟ van't Hoff ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไป นอกจากนี้วิธีนี้ยังมีข้อได้เปรียบคือสามารถทำนายค่า $-\Delta H_{sol}$ ของสารชนิดอื่นๆ ในอนุกรมเดียวกันที่ไม่ได้ทดลองด้วย โดยการแทนค่าจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารเข้าไปในสมการที่ (11) ซึ่งช่วยให้ประหยัดเวลาในการเตรียมและวิเคราะห์สาร รวมถึงประหยัดค่าใช้จ่ายในแง่ของค่าสารมาตรฐานซึ่งมีราคาแพง

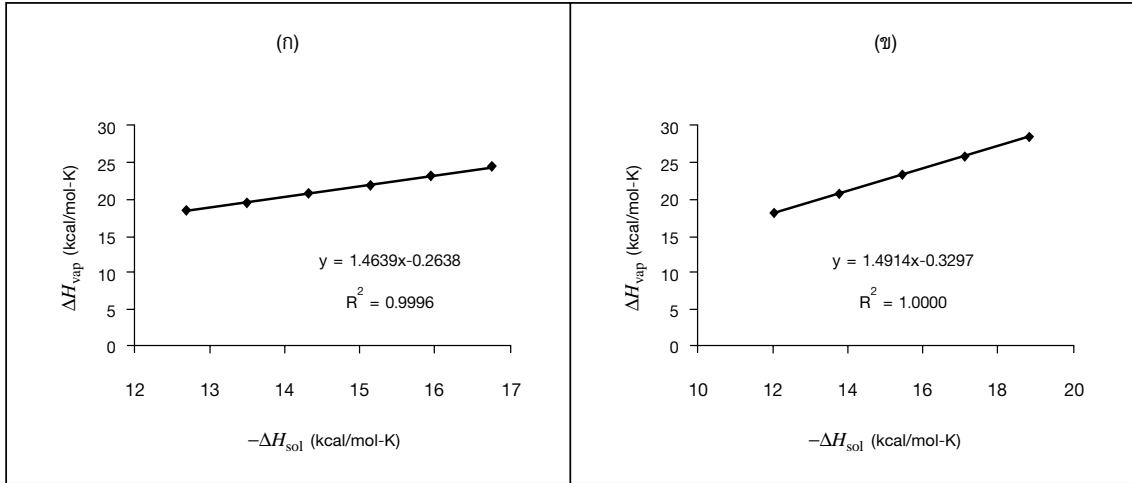
4.2 การนำหลักการของ Chickos และคณะ [11] มาใช้ในการหาค่า ΔH_{vap}

จากการหาค่า $-\Delta H_{sol}$ ของสารจากค่าคงที่ c และ d ดังที่นำเสนอมาแล้วข้างต้นหากนำมาสัมพันธ์กับค่า ΔH_{vap} ที่ได้จากเอกสารอ้างอิงเพื่อนำมาใช้ในการหาค่า ΔH_{vap} ของสารตามวิธีที่เสนอโดย Chickos และคณะ [11] น่าจะมีความเป็นไปได้ ในที่นี้จึงนำค่า $-\Delta H_{sol}$ ของสารนอร์มัลอัลเคน (C_{15} - C_{20}) และ FAMEs (C_{12} - C_{20}) ที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4 กับค่า ΔH_{vap} ของสารนอร์มัลอัลเคนที่รายงานไว้โดย Ruzicka และ Mayer [19] และ FAMEs ที่รายงานไว้โดย Krop และคณะ [20] เพื่อหาค่า ΔH_{vap} ของสารนอร์มัลอัลเคน และ FAMEs ชนิดอื่นๆ ที่ไม่ได้ทดลองว่ามีค่าแตกต่างจากเอกสารอ้างอิงอย่างไร กราฟความสัมพันธ์ที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5

ตารางที่ 4 ค่า $-\Delta H_{sol}$ ของสารนอร์มัลอัลเคนที่ได้จากการคำนวณจากความชันของกราฟ $\ln k$ กับ $1/T$ เปรียบเทียบกับค่าที่หาได้จากค่าคงที่ c และ d ของสมการ (1)

Carbon (z)	$-\Delta H_{sol}$ (kcal/mol-K)					
	นอร์มัลอัลเคน			กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์		
	คำนวณจาก slope	คำนวณจาก c, d	Δ^*	คำนวณจาก slope	คำนวณจาก c, d	Δ^*
8	—	6.97		—	8.92	
9	—	7.78		—	9.71	
10	—	8.60		—	10.50	
11	—	9.41		—	11.29	
12	—	10.23		—	12.08	
13	—	11.04		—	12.87	
14	—	11.86		—	13.65	
15	—	12.67		—	14.44	
16	13.49	13.49	0.01	15.22	15.23	-0.06
17	14.30	14.30	-0.02	16.03	16.02	0.06
18	15.12	15.12	0.01	16.82	16.81	0.03
19	15.93	15.93	-0.02	17.60	17.60	-0.01
20	16.75	16.75	0.03	18.38	18.39	-0.02
21	17.57	17.56	0.02	—	19.18	
22	18.37	18.38	-0.03	—	19.97	
23	—	19.19		—	20.75	
24	—	20.01		—	21.54	
25	—	20.82		—	22.33	

*ร้อยละความต่างระหว่างค่าที่คำนวณได้จากความชันของกราฟกับค่าจากค่าคงที่ c และ d



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $-\Delta H_{sol}$ (kcal/g-mol-K) และ ΔH_{vap} (kcal/g-mol-K ที่ 298.5 K)

(ก) สารนอร์มัลอัลเคน ($C_{15}-C_{20}$) ซึ่งคำนวณจากค่าคงที่ c และ d ของสมการ (10)

และค่าที่รายงานไว้โดย Ruzicka และ Mayer [19]

(ข) กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ ($C_{12}-C_{20}$) ซึ่งคำนวณจากค่าคงที่ c และ d ของสมการ (1)

และค่าที่รายงานไว้โดย Krop และคณะ [20]

จากกราฟรูปที่ 5 ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่าง $-\Delta H_{sol}$ และ ΔH_{vap} ของสารนอร์มัลอัลเคน (สมการ (19)) และ FAMEs (สมการ (20)) ที่ความเชื่อมั่น 0.9996 และ 1.0000 ตามลำดับ

$$\Delta H_{vap} \text{ (kcal/mol - K)} = 1.4257(-\Delta H_{sol}) + 0.2631 \quad (19)$$

$$\Delta H_{vap} \text{ (kcal/mol - K)} = 1.4914(-\Delta H_{sol}) + 0.3297 \quad (20)$$

จากค่า $-\Delta H_{sol}$ ที่ทำนายไว้ในตารางที่ 4 นำมาแทนค่าในสมการ (19) และสมการที่ (20) สามารถคำนวณค่า ΔH_{vap} ได้ดังแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ค่า ΔH_{vap} ที่จากการคำนวณ และค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิงของนอร์มัลอัลเคน และ FAMES รวมถึงร้อยละความต่างระหว่างค่าที่คำนวณได้จากสมการกับค่าที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง

z	นอร์มัลอัลเคน			กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์			
	ΔH_{vap} (298.15 K) (kcal/mol-K)		Δ^*	ECL	ΔH_{vap} (298.15 K) (kcal/mol-K)		Δ^*
	สมการ (19)	เอกสารอ้างอิง			สมการ (19)	เอกสารอ้างอิง	
8	9.94	9.93 ^a	0.09	10	15.99	15.98	0.04
9	11.13	11.13	0.01	12	18.34	18.35	-0.03
10	12.32	12.28	0.36	14	20.69	20.69	0.02
11	13.52	13.52	-0.02	16	23.05	23.05	0.00
12	14.71	14.69	0.13	18	25.40	25.39	0.05
13	15.90	15.93	-0.18	17.72 ^g	25.07	24.68	1.58
14	17.10	17.13	-0.18	17.64 ^f	24.98	24.43	2.23
15	18.29	18.34	-0.31	17.69 ^g	25.04	24.41	2.56
16	19.48	19.44	0.19	20	27.75	27.76	-0.03
17	20.67	20.66	0.06	19.71 ^h	27.41	-	-
18	21.87	21.83	0.16	22	30.11	30.14	-0.10
19	23.06	23.03	0.14	21.66 ⁱ	29.71	29.66	0.16
20	24.25	24.31	-0.24				
21	25.44	25.01 ^b	1.74				
22	26.64	26.56 ^c	0.29				
23	27.83	28.16 ^c	-1.18				
24	29.02	28.62 ^c	1.43				
25	30.22	29.98 ^d	0.80				

^a คือค่า ΔH_{vap} (298.15 K) ซึ่งคำนวณโดยวิธี group contribution method ซึ่งรายงานไว้โดย Basarova และ Svoboda [21]

^b คือค่า ΔH_{vap} (298.15 K) ซึ่งคำนวณจากค่าความดันไอที่รายงานไว้โดย Stull [22]

^c คือค่า ΔH_{vap} (298.15 K) ซึ่งคำนวณจากค่าความดันไอที่รายงานไว้โดย Piacente และคณะ [23]

^d คือค่า ΔH_{vap} (298.15 K) ซึ่งคำนวณจากค่าความดันไอที่รายงานไว้โดย Piacente และ Scardala [24]

^{e, f, g, h, i} คือค่า ECL ของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ C18:1, C18:2, C18:3, C20:1 และ C22:1 ตามลำดับ ที่แยกบนคอลัมน์ SE30 ซึ่งรายงานไว้โดย Dorris และคณะ [25]

จากตารางที่ 5 จะเห็นได้ว่าสามารถทำนายค่า ΔH_{vap} ที่ 298.15 K ของสารนอร์มัลอัลเคน และ FAMES จากค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ที่ทำนายไว้โดยใช้ค่าคงตัว c และ d ของสมการที่ (1) ได้ โดยค่า ΔH_{vap} ที่ได้จากการทำนายและจากเอกสารอ้างอิงให้ค่าร้อยละความแตกต่างสูงสุดเท่ากับร้อยละ 1.74 สำหรับสารนอร์มัลอัลเคน (C_{21:0}) ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจากข้อมูลค่า ΔH_{vap} ที่นำมาใช้เปรียบเทียบมาจากต่างแหล่งกัน สำหรับ FAMES ให้ค่าร้อยละความแตกต่างสูงสุดเท่ากับร้อยละ 2.56 (C_{18:3}) และจะเห็นว่า FAMES ชนิดไม่อิ่มตัวในกลุ่ม C₁₈ อื่น ให้ค่าความแตกต่างสูงเช่นเดียวกัน ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจากข้อมูลของค่า ECL ที่นำมาใช้ในการคำนวณค่า $-\Delta H_{\text{sol}}$ ได้มา

จากคอลัมน์ไม่มีขั้วที่ต่างจากคอลัมน์บีพี1 ซึ่งใช้ในการทดลองทำให้การคำนวณค่ามีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นการหาค่า ECL ของสารบนคอลัมน์ไม่มีขั้วใดๆ และการเลือกนำข้อมูลค่า ΔH_{vap} มาใช้ในการอ้างอิงจึงมีความสำคัญโดยต้องเลือกจากเอกสารอ้างอิงที่มีความแม่นยำและเชื่อถือได้

5. สรุปผลการวิจัย

สมการสำหรับใช้ทำนายเอกลักษณ์สาร (สมการที่ 1) สามารถนำมาใช้ในการคำนวณทำนายค่า $-\Delta H_{sol}$ ของสารนอร์มัลอัลเคน และ FAMES ที่วิเคราะห์ด้วยคอลัมน์ไม่มีขั้ว บีพี1 ได้อย่างแม่นยำเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเขียนกราฟของ van't Hoff โดยร้อยละความแตกต่างระหว่างค่าทั้งสองมีค่าระหว่าง ± 0.03 และ ± 0.06 สำหรับสารนอร์มัลอัลเคน และ FAMES ตามลำดับ และจากค่า $-\Delta H_{sol}$ ที่คำนวณได้สามารถนำไปใช้ในการหาค่า ΔH_{vap} ที่ 298.15 K ของสารโดยวิธี Correlation gas chromatography ได้ค่อนข้างแม่นยำ โดยให้ค่าร้อยละความแตกต่างสูงสุดระหว่างค่าที่คำนวณได้เทียบกับค่าจากเอกสารอ้างอิง เท่ากับ 1.74 และ 2.56 สำหรับสารนอร์มัลอัลเคน และกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ ตามลำดับ

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. Chickos, J. S., Hosseini, S., and Hesse, D. G., 1995, "Determination of Vaporization Enthalpies of Simple Organic Molecules by Correlations of Changes in Gas Chromatographic Net Retention Times," *Thermochimica Acta*, Vol. 249, pp. 41-62.
3. Cai, X.-E., Ma, C. and Zhu, J., 1990, " ΔS° Calculation in Gas Chromatographic Process and ΔH° -Characterised Polarity of Stationary Phase," *Thermochimica Acta*, Vol. 164, pp. 111-118.
4. Polanuer, B. M., Zhuravleva, I. L., and Golovnya, R. V., 1986, "Gas Chromatographic Determination of Temperature Limit of Alkylpyridine-Trisodium Phosphate Complex Formation and Its Use in Identification," *Journal of Chromatography*, Vol. 365, pp. 399-404.
5. Heberger, K. and Kowalska, T., 1997, "Thermodynamic Properties of Alkylbenzenes from Retention-Boiling Point Correlations in Gas Chromatography," *Chromatographia*, Vol. 44, pp. 179-186.
6. 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 A*, Vol. 653, pp. 354-358.

7. Li, J. and Carr, P. W., 1994, "Gas Chromatographic Study of Solvation Enthalpy by Solvatochromically Based Linear Solvation Energy Relationships," *Journal of Chromatography A*, Vol. 695, pp. 367-380.
8. Görgényi, M. and Héberger, K., 1999, "Enthalpies of Solution and Excess Enthalpies of Oxo compounds by Capillary Gas Chromatography," *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 37, pp. 11-16.
9. Héberger, K. and Görgényi, M., 2001, "Estimation of Molar Heat Capacities in Solution from Gas Chromatographic Data," *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 39, pp. 113-120.
10. Kittiratanapiboon, K., Jeyashoke, N., and Krisnangkura, K., 1998, "The Relationship of Kovats Retention Indices and Equivalent Chain Lengths of Fatty Acid Methyl Esters on a Methyl Silicone Capillary Column," *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 36, pp. 361-364.
11. Kittiratanapiboon, K., Jeyashoke, N., and Krisnangkura, K., 1998, "Forecasting Retention Times of Fatty Acid Methyl Esters in Temperature-Programmed Gas Chromatography," *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 36, pp. 541-546.
12. Chickos, J. S. and Wilson, J. A., 1997, "Vaporization Enthalpies at 298.15 K of *n*-Alkanes from C₂₁ to C₂₈ and C₃₀," *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 42, pp. 190-197.
13. Puri, S., Chickos, J. S., and Welsh, W. J., 2001, "Determination of Vaporization Enthalpies of Polychlorinated Biphenyls by Correlation Gas Chromatography," *Analytical Chemistry*, Vol. 73, pp. 1480-1484.
14. Nichols, G., Orf, J., Reiter, S. M., Chickos, J. and Gokel, G. W., 2000, "The Vaporization Enthalpies of Some Crown and Polyethers by Correlation Gas Chromatography," *Thermochimica Acta*, Vol. 346, pp. 15-28.
15. Verevkin, S. P. and Heintz, A., 1999, "Determination of Vaporization Enthalpies of the Branched Esters from Correlation Gas Chromatography and Transpiration Methods," *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 44, pp. 1240-1244.
16. Verevkin, S. P., Wandschneider, D. and Heintz, A., 2000, "Determination of Vaporization Enthalpies of Selected Linear and Branched C₇, C₈, C₉, C₁₁ and C₁₂ Monoolefin Hydrocarbons from Transpiration and Correlation Gas-Chromatography Methods," *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 45, pp. 618-625.

17. Kulikov, D., Verevkin, S. P., and Heintz, A., 2001, "Determination of Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the Aliphatic Branched C₅ and C₆ Alcohols," *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 46, pp. 1593-1600.
18. 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.
19. Ruzicka, K. and Mayer, V., 1994, "Simultaneous Treatment of Vapor Pressures and Related Thermal Data between the Triple and Normal Boiling Temperatures for *n*-Alkanes C₅-C₂₀," *Journal of Physical Chemical Reference Data*, Vol. 23, pp. 1-39.
20. Krop, H. B., Velzen, M. J. M. V., Parsons, J. R., and Govers, H. A. J., 1997, "Determination of Environmentally Relevant Physical-Chemical Properties of Some Fatty Acid Esters," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 74, pp. 309-315.
21. Basarova, P. and Svoboda, V., 1995, "Prediction of Enthalpy of Vaporization by the Group Contribution Method," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 105, pp. 24-47.
22. Stull, D. R., 1947, "Vapor Pressure of Pure Substances, Organic Compounds," *Indian Engineering Chemistry*, Vol. 39, pp. 517-540.
23. Piacente, V., Pornpili, T., Scardala, P., and Ferro, D., 1991, "Temperature Dependence of the Vaporization Enthalpies of the *n*-Alkanes from Vapor Pressure Measurement," *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 23, pp. 379-396.
24. Piacente, V. and Scardala, P., 1990, "Vaporization Enthalpies and Entropies of Some *n*-Alkanes," *Thermochimica Acta*, Vol. 159, pp. 193-200.
25. Dorris, G. M., Douek, M., and Allen, L. H., 1982, "Operation Variables in the Analysis of Tall Oil Acids by Capillary Gas Chromatography," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 59, pp. 494-500.