สมการ (1) ที่เสนอโดย Krisnangkura และคณะ (J. Chromatogr. Sci. 1997, 35, 329-332)

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

และสมการความสัมพันธ์ของพลังงานอิสระของการละลาย ($\Delta G = \Delta G_0 + z\delta G$) ของสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม (z) ต่างกันในสารหมู่ฟังก์ชันเดียวกัน ถูกนำมาขยายและปรับเพื่อให้ใช้ได้กับสารประกอบที่มีสายของไฮโดรคาร์บอนที่แตกต่างกันสองด้าน สมการที่ถูกขยายนี้สามารถใช้ทำนายค่าเวลาคงค้าง (t_R) ของสารแวกซ์เอสเทอร์มาตรฐานที่ประกอบด้วยกรดไขมันและแอลกอฮอล์สายยาวที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมแตกต่างกัน โดยทำนายได้อย่างถูกต้องแม่นยำ ทั้งอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) และโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature-Programmed Gas Chromatography, TPGC) ร้อยละ 90 ของข้อมูลค่าเวลาคงค้างที่ถูกทำนายจำนวน 125 ค่า มีความแตกต่างน้อยกว่าร้อยละ 1.00 ค่าความแตกต่างค่าเวลาคงค้างที่ถูกทำนายสูงที่สุดมีค่าร้อยละ 1.26 ค่าความแตกต่างสูงที่สุดที่อัตราโปรแกรมอุณหภูมิ 2 และ 4 องศาเซลเซียสต่อนาที มีค่าร้อยละ $\pm$ 1.40 และ $\pm$ 1.00 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ค่าพลังงานอิสระของการละลายที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยคาร์บอนอะตอม (δG) ของแอลกอฮอล์และกรดไขมันมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้น จึงยากที่จะระบุได้ว่าสารเอสเทอร์เหล่านั้นมีจำนวนคาร์บอนอะตอมของกรดไขมันและจำนวนคาร์บอนอะตอมของแอลกอฮอล์เป็นเท่าใด นอกจากบอกได้เพียงจำนวนคาร์บอนอะตอมรวมของกรดไขมันและแอลกอฮอล์สายยาว

สมการ (1) ซึ่งใช้ในการคำนวณหาค่าเวลาคงค้างของสารในอนุกรมฟังก์ชันเดียวกันได้ดีและถูกต้อง ถูกนำมาขยายเป็นสมการใหม่ที่สามารถใช้ในการคำนวณหาเวลาคงค้างของสารไม่คงค้างของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และสารนอร์มัลอัลเคนจากคอลัมน์แคพิลลารีสองอันที่ต่อกันในลักษณะอนุกรม และเมื่อนำมาใช้ทำนายค่าเวลาคงค้างของสารทั้งสอง จะให้ค่าเวลาคงค้างที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ผลการศึกษาพบว่า ค่าความแตกต่างสูงที่สุดของค่าเวลาคงค้างของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 1.11 ที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สตัวพาที่ความดัน 200 กิโลพาสคาล และร้อยละ 1.22 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สตัวพาที่ความดัน 200 กิโลพาสคาล สำหรับสารนอร์มัลอัลเคน ผลของการศึกษานี้สร้างความมั่นใจอย่างมาก ว่าสามารถใช้ระบบสองคอลัมน์ที่ต่อกันในลักษณะอนุกรมในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารได้โดยไม่ใช้สารอ้างอิง และไม่ต้องดัดแปลงเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีที่มีอยู่เดิม

Equation (1) proposed by Krisnangkura et. al. (J. Chromatogr. Sci. 1997, 35, 329-332)

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

and the linear free energy of solution (ΔG) relationship ($\Delta G = \Delta G_0 + z\delta G$) for compounds of different carbon atoms (z) in the same homologous series are expanded and modified to cover compounds with two different hydrocarbon side chains. The expanded equation is successfully used to predict the retention times (t_R) of standard esters of long chain alcohol and fatty acids of different chain lengths in both isothermal and temperature-programmed GC (TPGC). About 90% of the 125 predicted t_R values have the difference less than 1.00% and the highest difference is 1.26%. Two different temperature gradients in TPGC are tested. The expanded equation can be used to forecast the t_R (TPGC) with good accuracy. The highest difference is $\pm$ 1.40% and $\pm$ 1.00% for the temperature gradients of 2°C and 4°C/min, respectively. However, the increments in free energy per carbon atoms (δG) of the alcohol and acid are approximately equal but have slightly different in temperature sensitivities. Therefore, it is very difficult to separate esters of different acid and alcohol chain length but having the same total carbon numbers. Furthermore, the different in temperature sensitivities for the acid and alcohol side chains render them to be inversely eluted at different temperature.

Equation (1) has been used successfully to predict gas chromatographic retention time of any solutes in a homologous series. It is extended, in this study, to estimate the mathematical hold up times of a two serially connected column. The estimated hold up times are then used to predict the retention times of fatty acid methyl esters and *n*-alkanes at various iso-temperatures and carrier gas flow rates. The calculated retention times ($t_{R(cal)}$) are in good agreement with those of the experimental t_R ($t_{R(exp)}$) values. The greatest differences of t_R for the fatty acid methyl ester is 1.11% (at 225°C, 200kPa) and 1.22% (190°C, 200kPa) for the *n*-alkane. This study confirms the using of serially coupled capillary columns without internal standards and any other gas chromatographic modification.