การประยุกต์อุณหพลศาสตร์ในแก๊สโครมาโตกราฟี

169038

บทคัดย่อ

เวลาคงค้างสาร (t_R) และความกว้างของพีค (w_b) มักถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์และวิเคราะห์ปริมาณ ความกว้างของพีคยังเป็นตัววัดประสิทธิภาพและสมรรถนะในการแยกสารของคอลัมน์ วัตถุประสงค์ของการศึกษานี้จึงมุ่งที่จะโยงสัมพันธ์เวลาคงค้างและความกว้างพีคกับคุณสมบัติทางอุณหพล ศาสตร์และทางกายภาพเพื่อใช้ในการทำนายค่าทั้งสองโดยไม่ต้องทำการทดลอง

เวลาคงค้างสารโยงสัมพันธ์กับตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ดังสมการ 1

$$\ln\frac{(t_r - t_m)}{t_m} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} \qquad \text{Eq.(1)}$$

โดย t_M เป็นเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง $a - d$ เป็นค่าคงตัวทางอุณหพลศาสตร์และกายภาพของคอลัมน์ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ z เป็นจำนวนคาร์บอน

ค่า t_R และ $t_R^{'}$ (t_R- t_M) ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารกันมากสามารถจะทำนายได้อย่างแม่นยำ ด้วยสมการ 1 ทั้งในสภาวะอุณหภูมิคงที่และสภาวะโปรแกรมอุณหภูมิจากจำนวนคาร์บอนสารหรือดัชนี คงค้าง (I) ซึ่เป็นอนุพันธ์ของจำนวนคาร์บอน ในทางกลับกัน สมการ 1 อาจถูกจัดรูปใหม่เพื่อใช้ในการ คำนวนหาค่าจำนวนคาร์บอนหรือจำนวนคาร์บอนเทียบเท่าเพื่อใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารได้เช่นกัน ทว่าค่าจำนวนคาร์บอนเทียบเท่าของสารที่มีโซ่กิ่งหรือสารไม่อิ่มตัวนั้นมักมีค่าเปลี่ยนแปรไปตามอุณหภูมิ ดังนั้น เพื่อช่วยลดความไม่ แน่นอนในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารลง จึงได้มีการเสนอให้ใช้อุณหภูมิ เทียบเท่า สมการ 1 นี้จึงถูกจัดเรียงรูปใหม่เพื่อใช้หาค่าอุณหภูมิในสภาวะอุณหภูมิคงที่ที่เทียบเท่ากับสภาวะโปรแกรมอุณหภูมิ ในกรณีที่ต้องการเปลี่ยนคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางแตกต่างจากคอลัมน์เดิมนั้น การคำนวนสามารถทำได้ง่ายๆ โดยเพิ่มผลต่างของค่าล็อกธรรมชาติของอัตราส่วนวัฏภาคของคอลัมน์ เดิมกับคอลัมน์ใหม่เข้าไป ดังสมการ 2

$$\ln\frac{(t_r - t_m)}{t_m} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} + \Delta\ln\beta \qquad \text{Eq.(2)}$$

สมการ 1 นี้ใช้ได้ดีกับสารในอุกรมฟังก์ชันเดียวกันที่มีโซ่เมทิลีนเพียง 1 โซ่เท่านั้น สารที่มีโซ่เมทิลีน 2 โซ่ เช่น แวกซ์ ไดกลีเซอไรด์ สฟิงโกลิปิด จำเป็นต้องขยายสมการ 1 ออกเป็น สมการ 3

$$\ln\frac{t_R - t_M}{t_M} = a + b_i z_i + (e + fz_i)z_j + \frac{c}{T} + \frac{d_i z_i}{T} + \frac{(g + hz_i)z_j}{T} \qquad \text{Eq.(3)}$$

โดยตัวห้อย i และ j หมายถึงหมู่กรดและแอลกอฮอล์ ตามลำดับ $a - h$ เป็นค่าคงตัวคอลัมน์

169038

สมการ 3 นี้ทำนายเวลาคงค้างแวกซ์สังเคราะห์และแวกซ์ธรรมชาติได้ดี ทว่า พลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงต่อ 1 คาร์บอนของกรดและแอลกอฮอล์นั้นมีค่าใกล้เคียงกันมาก ทำให้การแยกจำนวนคาร์บอนทั้ง 2 ออกจากกันยาก

ในส่วนของการทำนายความกว้างของพีคนั้น การศึกษานี้ได้เสนอแนวทางที่แตกต่างไปจากวิธีการดั้งเดิมที่เคยใช้กันมา คือ

$$\ln w_f = \ln b_r + \ln k \qquad \text{Eq.(4)}$$

w_f และ b_r คือ ตัวประกอบความกว้างพีค และการกระจายตัวสัมพัทธ์ระว่างสารตัวอย่างกับสารไม่คงค้าง ตัวแปรทั้งสาม (k, w_f และ b_r) ในสมการ 4 นั้นเป็นตัวแปรไร้มิติ ค่า k นั้นโยงสัมพันธ์กับพลังงานทาง อุณหพลศาสตร์ และ b_r นั้นโยงสัมพันธ์กับพลังงานทางจลนศาสตร์ เมื่อกระจายสมการออกจะได้สมการ 5 ซึ่งใช้เป็นสมการในการคำนวนหาค่าความกว้างพีคที่อุณหภูมิและอัตราไหล ($\overline{F}_{cm}$) ของแก๊สตัวพาต่างๆ ได้

$$\ln w_f = \mathrm{a} + \mathrm{b}z + \frac{\mathrm{c}}{T} + \frac{\mathrm{d}z}{T} + \mathrm{A} + \mathrm{B}\overline{F}_{cm} + \frac{\mathrm{C}}{T} + \frac{\mathrm{D}\overline{F}_{cm}}{T} \qquad \text{Eq.(5)}$$

A – D เป็นค่าคงตัวคอลัมน์ทางจลนศาสตร์

ผลการคำนวณความกว้างพีคของสารไฮโดรคาร์บอนและกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ให้ค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง ในทำนองเดียวกัน หากต้องการคำนวณหาความกว้างพีคจากคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางแตกต่างจากคอลัมน์เดิม การคำนวนสามารถทำได้ง่ายๆ เช่นเดียวกับการคำนวนเวลาคงค้างโดยเพิ่มผลต่างของค่าล็อกธรรมชาติของอัตราส่วนวัฏภาคของคอลัมน์ เดิมกับคอลัมน์ใหม่เข้าไป

Application of Thermodynamics in Gas Chromatography

Abstract

169038

The retention time (t_R) and peak width (w_b) of a solute in a gas chromatogram are generally used for identification and quantification of the compound. Peak width is also used for the measurement of column efficiency or performance. The aim of this investigation is to correlate these two most important parameters to their thermodynamic and physical constants such that they can be accurately predicted without a sample injection.

The retention times of any homologous series can be related to their thermdynamic and physical constants as shown in Eq.(1).

$$\ln\frac{(t_r - t_m)}{t_m} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} \qquad \text{Eq.(1)}$$

where *a, b, c* and *d* are thermodynamically related constants, t_M is retention time of a non-retained gas. T is absolute temperature and z is carbon number.

The t_R and t_R' (t_R - t_M) which are widely uses as identification tools can be predicted at any iso-temperatures or temperature programming conditions from the known carbon number (z) or the derived retention index (*I*). On the other hand z of any peak in the chromatogram can be determined by rearranging Eq.(1) and it is also used as an identification tool. However, z or equivalent chain length (ECL) of a branched or unsaturated compound tends to shift with temperature. Thus, equivalent temperature has been proposed to solve the ambiguity. Eq.(1) is then rearranged to determine the isothermal temperature which is equivalent to temperature-programmed GC. For column of different inside diameter or phase ratio, only the difference between the natural logarithm of the original and the new column phase ratio ($\Delta\ln\beta$) is added to Eq.(1). The new equation (Eq.(2)) can readily be used for determination of retention time or carbon number.

$$\ln\frac{(t_r - t_m)}{t_m} = a + bz + \frac{c}{T} + d\frac{z}{T} + \Delta\ln\beta \qquad \text{Eq.(2)}$$

Eq.(1) covers compounds in any homologous series with only one hydrocarbon chain. For compounds with two variable hydrocarbon chains, such as wax or esters of fatty acids and long chain alcohols, Eq.(1) is expanded to Eq.(3).

$$\ln \frac{t_R - t_M}{t_M} = a + b_i z_i + (e + f z_i) z_j + \frac{c}{T} + \frac{d_i z_i}{T} + \frac{(g + h z_i) z_j}{T} \qquad \text{Eq.(3)}$$

Where the subscripts i and j signify, respectively, the fatty acid and alcohol moieties, and a- h are thermodynamically related constants.

Eq.(3) is good for predicting the retention times of synthetic and natural waxes. However, the increment in free energies per carbon atom of the acid and alcohol are very close, therefore differentiation of the carbon length between the acid and the alcohol is very difficult.

In determination of gas chromatographic peak width, an entirely different approach from the classical method is proposed in this study.

$$\ln w_f = \ln b_r + \ln k \qquad \text{Eq.(4)}$$

w_f and b_r are defined as width factor and relative rate of band broadening of the solute with respect to the non-retained gas, respectively. All the three variables (k, w_f and b_r) of Eq.(4) are dimensionless parameters. k is thermodynamically related constant, whereas b_r is kinetic energy parameter. The fully expanded form of Eq.(4) (Eq.(5)) can be used to predict peak with of a solute from its carbon number at any temperatures and flow rate ($\overline{F}_{cm}$).

$$\ln w_f = \mathrm{a} + \mathrm{b}z + \frac{\mathrm{c}}{T} + \frac{\mathrm{d}z}{T} + \mathrm{A} + \mathrm{B}\overline{F}_{cm} + \frac{\mathrm{C}}{T} + \frac{\mathrm{D}\overline{F}_{cm}}{T} \qquad \text{Eq.(5)}$$

where A – D are kineticall related column constants.

Good agreements are found between the predicted and experimental peak widths of hydrocarbons and fatty acid methyl esters. Similarly (to the retention time), to predict peak width of a solute eluted from a column of different inside diameter only the difference between the natural logarithm of the original and a new column phase ratios is required and added to Eq.(5).