

เมื่อตัดแคลิฟิลลารีคอลลิมน์ให้มีความยาวแตกต่างกันพบว่า ค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ทั้ง 4 ของสมการ (1) ยังคงไม่เปลี่ยนแปลงและสามารถใช้ในการทำนายเวลาคงค้างของสารได้แม่นยำ เมื่อนำคอลลิมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากัน เคลือบด้วยวัสดุภาคนึงชนิดเดียวกัน ในทางปฏิบัติการควบคุมความหนาของฟิล์มให้เท่ากันนั้นทำได้ยาก ความแตกต่างของความหนาของฟิล์มจึงเกิดขึ้นได้ การเปลี่ยนแปลงความหนาของฟิล์มเพียงเล็กน้อยจะมีผลต่อค่าคงตัวของคอลลิมน์ โดยเฉพาะค่า  $a$  ดังนั้นจึงส่งผลถึงความแม่นยำในการทำนายค่าเวลาคงค้างของสารที่จะออกจากคอลลิมน์ด้วย

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

ในการศึกษานี้ได้ใช้แคลิฟิลลารีคอลลิมน์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.22 มิลลิเมตร ความยาวคอลลิมน์ 10, 15 และ 25 เมตร เคลือบด้วยคาร์โบแมกซ์ 35000 เพื่อใช้ในการทดสอบสมมุติฐานข้างต้น ความหนาฟิล์มและค่า  $\beta$  ของคอลลิมน์ที่เคลือบได้อยู่ในช่วง 0.13-0.23 ไมโครเมตร และ 239-423 ตามลำดับ ค่าพลทฤษฎีของแอลกอฮอล์ ( $C_8-C_{12}$ ) สารไฮโดรคาร์บอน ( $C_9-C_{13}$ ) และ กรดไขมัน เมทิลเอสเทอร์ ( $C_{17}-C_{21}$ ) อยู่ในช่วง 4600-31300, 10000-70000 และ 3000-19000 ตามลำดับ ประสิทธิภาพการเคลือบสูงสุดของคอลลิมน์ยาว 15 เมตร สำหรับสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 58

ค่าคงตัวทั้ง 4 ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  และ  $d$ ) ของสารแต่ละหมู่อนุกรมมีค่าแตกต่างกัน อย่างไรก็ตามสามารถทำนายการเคลื่อนที่ของสารในอนุกรมเดียวกันซึ่งถูกชะออกจากคอลลิมน์ที่มีความยาวและความหนาของฟิล์มที่ต่างกันได้ด้วยสมการที่ (1) โดยการปรับแก้ให้ได้ค่า  $a$  อย่างเป็นระบบ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสมมุติฐานที่เสนอมามีความถูกต้อง ผลที่ได้ในการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าค่าคงตัว  $b$ ,  $c$  และ  $d$  สำหรับคอลลิมน์ที่มีภาคนึงเหมือนกันเป็นค่าเดียวกันมีเพียงค่า  $a$  เท่านั้น ที่จำเป็นจะต้องหาใหม่ ดังนั้นการค้นพบนี้จึงช่วยทำให้การหาค่าคงตัวของคอลลิมน์ที่เคลือบด้วยวัสดุภาคนึงชนิดเดียวกันทำได้ง่ายขึ้น

When a capillary column was cut into different lengths, it was demonstrated that all the 4 thermodynamically related column constants of Eq. (1) were not changed and it could be used to predict solute retention time accurately. When columns of the same inside diameter are coated with the same stationary phase, it is speculated that film thickness of the column would be very difficult to control. Thus, a slight difference in film thickness would be expected. The change in film thickness would undoubtedly affect the column constants, especially the numeric value of  $a$ . Consequently, it would affect the accuracy in predicting a solute retention time.

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

In this study, capillary columns of 0.22 mm, i.d. with 10, 15 and 25 m in lengths, coated with Carbowax 35000 were used to test the above hypothesis.

Results show that film thicknesses and phase ratios of the coated columns vary in the range of 0.13 - 0.23  $\mu\text{m}$  and 239-423, respectively. Theoretical plate numbers of alcohol of 8-12, hydrocarbons of 9-13 and FAMES of 16-20 carbon atoms (the acid part), were 4600-31300, 10000-70000 and 3000-19000, respectively. The highest coating efficiency for hydrocarbon of 15 m column was 58 %.

The numeric values of the 4 constants ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $d$ ) for solute of different homologous series were very different. However, solutes in the same homologous series eluted from different columns with different film thicknesses can be predicted by Eq.(1) with a systematic change in numeric value of  $a$ . Therefore, it is concluded that the proposed hypothesis is correct. Results in this study suggest that for columns of the same stationary phase, the constants  $b$ ,  $c$  and  $d$  are not affected and only the remaining numeric value of  $a$  is to be determined. Therefore, this finding help simplify the method for determination of column constants of columns coated with the same stationary phase.