ค่าเวลาคงค้างของลิปิดในคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆกัน

นางสาวสุนิสา ภูติภิณโยวัฒน์ วท.บ. (ชีววิทยา)

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี
คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2550

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
(ดร. กรณ์กนก อายุสุข)

..... กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(รศ. ดร. คณิต กฤษณังกูร)

..... กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร. คณิศา กิตติรัตนไพบูลย์)

..... กรรมการ
(ผศ. ดร. รัตนชัย ไพรินทร์)

..... กรรมการ
(ดร. จินดารัตน์ โตกมลธรรม)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ค่าเวลาคงค้างของลิปิดในคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆ กัน
หน่วยกิต 12
ผู้เขียน นางสาวสุนิสา ภูติภิณโยวัฒน์
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร. คณิต กฤษณังกูร
ดร. คณิศา กิตติรัตนไพบูลย์
หลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา เทคโนโลยีชีวเคมี
สายวิชา เทคโนโลยีชีวเคมี
คณะ ทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี
พ.ศ. 2550

บทคัดย่อ

การแยกสารด้วยแก๊สลิควิดโครมาโตกราฟีนั้น วัฏภาคนิ่งจะมีบทบาทสำคัญในการแยกสารผสมออกจากกัน ซึ่งองค์ประกอบของวัฏภาคนิ่งในแต่ละคอลัมน์ จะส่งผลต่อค่าเวลาคงค้างของการแยกสารแตกต่างกันออกไป ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างกันต่อค่าเวลาคงค้างของสารลิปิด 3 กลุ่ม คือ กลุ่มไฮโดรคาร์บอน กลุ่มไขมันเมทิลเอสเทอร์ และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ โดยใช้คอลัมน์แบบแคพิลารีชนิด SP-2340 (100% cyanopropyl) คอลัมน์ RTX-2330 (90% cyanopropyl) คอลัมน์ DB-225 (50% cyanopropyl) BP-10 (14% cyanopropyl) และ ZB-1 (0% cyanopropyl) มาใช้ในการวิเคราะห์สาร และวิเคราะห์ผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากความสัมพันธ์ระหว่างวัฏภาคนิ่งภายในคอลัมน์กับสารลิปิดทั้ง 3 กลุ่มที่กล่าวมาข้างต้นในเทอมของค่าพลังงานอิสระ เอนทัลปี และเอนโทรปีของการถ่ายเทจากสารละลายไปสู่แก๊ส ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าไม่สามารถโยงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานอิสระ เอนทัลปี และ เอนโทรปีของการถ่ายเทจากสารละลายไปสู่แก๊สกับเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวที่เป็นองค์ประกอบภายในคอลัมน์โดยตรงได้

คำสำคัญ : แก๊สลิควิดโครมาโตกราฟี / วัฏภาคนิ่ง / ไซยาโนโพรพิว / พลังงานอิสระ

Thesis Title	Retention Time of Lipids in Columns with Different Percentages of Cyanopropyl Poly(dimethylsiloxane)
Thesis Credits	12
Candidate	Miss. Sunisa Phutipinyowat
Thesis Advisors	Assoc. Prof. Dr. Kanit Krisnangkura Dr. Kanisa Kittiratanapiboon
Program	Master of Science
Field of Study	Biochemical Technology
Department	Biochemical Technology
Faculty	School of Bioresources and Technology
B.E.	2550

Abstract

Gas liquid chromatographic column is an important factor in the organic mixtures separation. The polarity of the stationary phase in each column determines the solute retention time. In this study, the retention times of lipids (hydrocarbons, fatty acid methyl esters and fatty alcohols) eluted from columns of different percentages of cyanopropyl poly (dimethylsiloxane) are determined. The retention times of these lipids from capillary colums ; SP-2340 (100% cyanopropyl) , RTX-2330 (90% cyanopropyl) , DB-225 (50% cyanopropyl) , BP-10 (14% cyanopropyl) and ZB-1 (0% cyanopropyl) are reported and related to free energy, enthalpy and entropy of transfer from solution to gas. It is found that percentages of cyanopropyl in the columns, which related to the column polarities can not be directly related to the free energy, enthalpy and entropy of transfer from solution to gas.

Key words: Gas liquid chromatography / Stationary phase / Cyanopropyl / Free energy

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.คณิต กฤษณังกูร และ ดร.คณิศา กิตติรัตนไพบูลย์ ที่กรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย อีกทั้งยังให้ความอนุเคราะห์เอกสารทางวิชาการ ตลอดจนให้คำแนะนำในการแก้ปัญหาต่างๆ เพื่อให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และ ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. รัตนชัย ไพรินทร์ ดร. กรณ์กนก อายุสุข และ ดร.จินดารัตน์ โตกมลธรรม ที่กรุณาให้คำแนะนำและแก้ไขตลอดจนร่วมเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ท้ายนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ และ เจ้าหน้าที่ คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยีทุกๆ ท่านที่ได้มีส่วนช่วยเหลือรวมทั้งพี่ๆ เพื่อนๆ คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยีทุกๆ ท่านที่มิได้กล่าวนามไว้ในที่นี้ประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยนี้ย่อมมีผลมาจากความกรุณาของทุกท่านดังกล่าวข้างต้นข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงใคร่ขอกราบขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
รายการตาราง	ฌ
รายการรูปประกอบ	ฐ
รายการสัญลักษณ์	ฑ
ประมวลศัพท์และคำย่อ	ณ
บทที่	**1**
1. บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
2. ทฤษฎี	**6**
2.1 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)	6
2.1.1 หลักการของแก๊สโครมาโตกราฟี	6
2.1.2 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ	7
2.1.2.1 ระบบแก๊ส (Gas supply unit)	7
2.1.2.2 ระบบฉีดสารตัวอย่าง (Sampling unit)	8
2.1.2.3 คอลัมน์ (Column)	9
2.1.2.4 ตู้ควบคุมอุณหภูมิให้กับคอลัมน์ (Column oven)	11
2.1.2.5 เครื่องตรวจวัด (Detector)	11
2.1.2.6 เครื่องจดบันทึก (Recorder)	13
2.1.2.7 องค์ประกอบส่วนอื่นๆของแก๊สโครมาโตกราฟี	13

หน้า

2.2 วัฏภาคนิ่ง (Stationary phase) ที่ใช้ในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว 15
2.2.1 วัฏภาคของเหลว (Liquid Phase) 15
2.2.2 วัสดุรองรับ (Solid supports) 19
2.3 ทฤษฎีการแยกสารของแก๊สโครมาโตกราฟี 21
2.4 ทฤษฎีการเคลื่อนของสารในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว 27
2.5 การวิเคราะห์เอกลักษณ์สารด้วยแก๊สโครมาโตรกราฟี 29
2.5.1 การใช้ข้อมูลค่าเวลาคงค้าง (Retention Time) 29
2.5.2 การใช้ค่าลอกาลิทึมเวลาคงค้าง 30
2.5.3 การใช้ค่าคงค้างสัมพัทธ์ (Relative retention; α) 31
2.5.4 ดัชนีคงค้าง (Retention Index; I) 31
2.5.5 ความยาวโซ่คาร์บอนเทียบเท่า (Equivalent Chain Length; ECL) 32
2.6 ลิปิด (Lipids) 33
2.6.1 การจำแนกชนิดของลิปิด 33
2.6.2 กรดไขมัน (Fatty acids) 34
2.6.3 กรดไฮดรอกซี (hydroxy fatty acids) 35
2.6.4 ไขมันแอกอฮอล์ (fatty alcohols) 36
2.6.5 ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbons) 36
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 37
2.7.1 การใช้คอลัมน์ซึ่งมีวัฏภาคนิ่งที่มีความเป็นขั้ว (polarity) ใน GLC 37
2.7.2 ทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ในแก๊สโครมาโตรกราฟี 38
2.7.3 การทำนายค่าเวลาคงค้างของสารในแก๊สโครมาโตกราฟี 39

3. อุปกรณ์และวิธีดำเนินงานวิจัย 40
3.1 สารเคมี 40
3.1.1 สารมาตรฐาน 40
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง 41
3.1.3 แก๊ส 41
3.2 วัสดุอุปกรณ์ 41
3.2.1 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph) 41
3.2.2 คอลัมน์ 41

หน้า

3.2.3 วัสดุอุปกรณ์อื่นๆ 42

3.3 วิธีการดำเนินการวิจัย 42

4. ผลการศึกษาและวิจารณ์ผล 43

4.1 ผลค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ GLC ที่เปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆ 43

4.1.1 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ SP-2340 43

4.1.2 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ RTX-2330 46

4.1.3 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ DB-225 49

4.1.4 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ BP-10 52

4.1.5 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ ZB-1 55

4.2 ผลค่า ΔG_0 และ δG จากสารตัวอย่างที่แยกได้จากคอลัมน์ 59

4.2.1 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ SP-2340 59

4.2.2 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ RTX-2330 60

4.2.3 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ DB-225 61

4.2.4 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ BP-10 62

4.2.5 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ ZB-1 63

5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 68

5.1 สรุปผลการทดลอง 68

5.2 ข้อเสนอแนะ 68

เอกสารอ้างอิง 70

ภาคผนวก 74

ก. ตารางค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 74

ข. ตารางเปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ 83

หน้า

ค. แสดงหน้าจอโปรแกรม Microsoft Excel Version 8.0 ที่ใช้ในการคำนวณหาค่าเวลาคงค้างและจำนวนคาร์บอนของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส 99

ประวัติผู้วิจัย **102**

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ลักษณะเฉพาะของระบบฉีดสารตัวอย่างที่เป็นแบบ split, splitless และ on-column injection	8
2.2 คอลัมน์แบบแคพิลลารี (Capillary column) ชนิดต่างๆ	10
2.3 คุณสมบัติของเครื่องตรวจวัดชนิดต่างๆ	14
2.4 วัฏภาคของเหลวประเภทไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ใน GLC (Hydrocarbon liquid phases in GLC)	16
2.5 วัฏภาคของเหลวที่มีหมู่แทนที่ในโครงสร้าง (Cyano-Substituted dimethylsilicone liquid phases)	18
2.6 ค่าคงตัวแมคเรย์โนลด์ (McReynold constant) สำหรับวัฏภาคนิ่งที่ใช้กันทั่วไป	20
4.1 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบน คอลัมน์ SP-2340	43
4.2 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มกรดไขมัน-เมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340	44
4.3 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340	45
4.4 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบน คอลัมน์ RTX-2330	46
4.5 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330	47
4.6 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330	48
4.7 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225	49
4.8 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มกรดไขมัน-เมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225	50
4.9 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225	51

ตาราง **หน้า**

4.10 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 52

4.11 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 53

4.12 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 54

4.13 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบน คอลัมน์ ZB-1 55

4.14 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มกรดไขมัน-เมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 56

4.15 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 57

4.16 แสดงค่าคงตัว a, b, c และ d ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 58

4.17 เปรียบเทียบค่า ΔG_0 และ δG ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 64

4.18 เปรียบเทียบค่า ΔG_0 และ δG ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 65

4.19 เปรียบเทียบค่า ΔG_0 และ δG ของสารกลุ่มกรดไขมันแอลกอฮอล์ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 66

ก.1 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 75

ก.2 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 75

ก.3 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 76

ก.4 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 76

ก.5 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 77

ตาราง **หน้า**

ก.6 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 77
ก.7 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 78
ก.8 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 78
ก.9 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 79
ก.10 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 79
ก.11 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 80
ก.12 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 80
ก.13 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 81
ก.14 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 81
ก.15 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 82
ข.1 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์SP-2340 84
ข.2 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 85
ข.3 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22}ที่แยกบน คอลัมน์ SP-2340 86
ข.4 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 87

ตาราง **หน้า**

ข.5 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 88
ข.6 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 89
ข.7 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 90
ข.8 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 91
ข.9 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 92
ข.10 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 93
ข.11 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22}ที่แยกบน คอลัมน์ BP-10 94
ข.12 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 95
ข.13 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 96
ข.14 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 97
ข.15 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 98

รายการรูปประกอบ

รูป		หน้า
2.1	องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ	7
2.2	โครมาโตแกรมแสดงการวัดค่าเวลาคงค้างชนิดต่างๆ	29
2.3	แสดงผลกระทบจากการใช้ขนาดของสารตัวอย่างต่อค่าเวลาชะ	30
2.4	กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างจำนวนคาร์บอนกับค่า log (เวลาคงค้าง) ของสารในอนุกรมเดียวกัน	31
ค.1	แสดง worksheet ของ Microsoft Excel Version 8.0 ที่ใช้ในการคำนวณหาค่าเวลาคงค้างและจำนวนคาร์บอนของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340	100

รายการสัญลักษณ์

A_S	=	พื้นที่ผิวของสารดูดซับ
C_M	=	ความเข้มข้นของสารในวัฏภาคเคลื่อนที่
C_S	=	ความเข้มข้นของสารในวัฏภาคนิ่ง
d_f	=	ความหนาของฟิล์ม
F	=	อัตราการไหลของวัฏภาคเคลื่อนที่
I	=	ค่าดัชนีคงค้างโกแวทซ์
K	=	สัมประสิทธิ์การแบ่งละลาย (Partition coefficient)
k	=	ตัวประกอบคงค้าง (Retention Factor)
R	=	ค่าคงตัวของแก๊ส (Universal gas constant)
R_f	=	ปริมาณสารในวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาณสารในคอลัมน์หรือระยะทางที่สารเคลื่อนที่ต่อระยะทางที่วัฏภาคเคลื่อนที่เคลื่อนที่ไป
T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Kelvin)
t	=	เวลา (นาที)
t_M	=	ค่าเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง
t_R	=	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารตัวอย่าง (Unadjuated retention time)
t'_R	=	ค่าเวลาคงค้างปรับแก้ของสารตัวอย่าง (Adjuated retention time)
t_S	=	ค่าเวลาที่โมเลกุลถูกดูดซับหรือเวลาที่โมเลกุลอยู่ในวัฏภาคนิ่ง
V_M	=	ปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่
V_S	=	ปริมาตรของวัฏภาคนิ่ง
α	=	ค่ายืดเหนี่ยวสัมพัทธ์ (Relative retention)
β	=	อัตราส่วนปริมาตรวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรวัฏภาคนิ่ง
δG	=	ค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหมู่เมทิลีน
δH	=	ค่าเอนทัลปีของการละลายที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน
δS	=	ค่าเอนโทรปีของการละลายที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน
$\delta\mu$	=	ศักย์เคมีที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน (one methylene unit)
ΔI	=	ค่าคงตัวแมคเรย์โนล์ด (McReynolds constant)
ΔG_0	=	ค่าพลังงานอิสระที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์
ΔH_0	=	ค่าเอนทัลปีของการละลายที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์

ΔS_0	=	ค่าเอนโทรปีของการละลายที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์
$\Delta\mu_0$	=	ความต่างศักย์เคมีมาตรฐานของสารตัวอย่างที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นศูนย์
ΔG^0	=	พลังงานอิสระมาตรฐานของการละลาย
ΔH^0	=	เอนทัลปีมาตรฐานของการละลาย (Enthalpy of solution)
ΔS^0	=	เอนทัลปีมาตรฐานของการละลาย (Entholpy of solution)
$\Delta\mu^0$	=	ความต่างศักย์เคมีมาตรฐานของสารตัวอย่างที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็น z
z	=	จำนวนคาร์บอนหรือค่าความยาวคาร์บอน

ประมวลศัพท์และคำย่อ

°C	=	องศาเซลเซียส
ECD	=	Electron Capture Detector
ECL	=	Equivalent Chain Length
FAMEs	=	กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (Fatty Acid Methy Esters)
FID	=	Flame Ionization Detector
FPD	=	Flame Photometric Detector
GC	=	Gas Chromatography
GLC	=	Gas Liquid Chromatography
GSC	=	Gas Solid Chromatography
GC-MS	=	Gas Chromatography and Mass Spectrometer
kcal / mol	=	kilocalories / mol
MS	=	Mass Spectrometer
NTP	=	Number of Theoretical Plate
PID	=	Photoionization Detector
PLOT	=	Porous Layer Open Tubular
RPC	=	Reverse-Phase Chromatography
RP-HPLC	=	Reverse-Phase High Performance Liquid Chromatography
SCOT	=	Solid Coated Open Tubular
TCD	=	Thermal Conductivity Detector
WCOT	=	Wall Coated Open Tubular

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่สามารถเปลี่ยนเป็นไอได้ที่อุณหภูมิคอลัมน์ที่กำหนด ซึ่งภายในคอลัมน์จะบรรจุด้วยวัฏภาคนิ่งที่เป็นของแข็ง หรือของเหลว และอาศัยการพาของวัฏภาคเคลื่อนที่หรือแก๊สตัวพาทำให้สารผสมเกิดการแยกออกจากกัน

การวิเคราะห์สารด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว (Gas Liquid Chromatography; GLC) เป็นเทคนิคการแยกสารที่อาศัยหลักการแบ่งละลาย (partition) ของสารตัวอย่างในวัฏภาคนิ่งที่เป็นของเหลวที่เคลือบอยู่ที่ผิวคอลัมน์ หรือเคลือบบนผิวของแข็งที่มีคุณสมบัติเฉื่อยต่อสารที่ต้องการแยกกับวัฏภาคเคลื่อนที่ สารตัวอย่างจะแยกออกจากกันได้หรือไม่ มักจะขึ้นกับการเลือกชนิดของคอลัมน์ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการแยก ประเภทของคอลัมน์สามารถแบ่งออกตามสภาพขั้วของวัฏภาคนิ่งที่บรรจุอยู่ภายในคอลัมน์ ได้แก่ คอลัมน์ที่มีสภาพขั้วมาก เช่น คอลัมน์ SP-2340 ที่มีไซยาโนโพรพิว 100 เปอร์เซ็นต์ (100% cyanopropyl) เป็นวัฏภาคนิ่ง คอลัมน์ที่มีสภาพขั้วปานกลาง เช่น คอลัมน์ DB-225 ประกอบด้วยไซยาโนโพรพิว 50 เปอร์เซ็นต์ (50% cyanopropyl) เป็นวัฏภาคนิ่ง คอลัมน์ที่มีสภาพขั้วน้อย เช่น คอลัมน์ BP-10 ประกอบด้วยไซยาโนโพรพิว 14 เปอร์เซ็นต์ (14% cyanopropyl) เป็นวัฏภาคนิ่ง และคอลัมน์ที่ไม่มีขั้ว ได้แก่ คอลัมน์ ZB-1

จากรายงานของ Becerra และคณะ **[1]** ทำการศึกษาผลของการมีหมู่ไซยาโนโพรพิว (cyanopropyl group) ในวัฏภาคนิ่งประเภทโพลิเมอร์ซิลิโคน (silicone stationary phase) พบว่าหมู่ไซยาโนโพรพิวนอกจากจะทำให้วัฏภาคนิ่งมีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นแล้ว ยังส่งผลต่อค่าพลังงานอิสระของการละลาย ต่อมา Harynuk และคณะ **[2]** ได้มีการใช้คอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างกันคือ 60, 70, 80 และ 90 เปอร์เซ็นต์ เป็นวัฏภาคนิ่งเพื่อแยกสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่มีจำนวนคาร์บอน 8-30 อะตอม พบว่าคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิว 60, 70, 80 และ 90 เปอร์เซ็นต์นั้นสามารถแยกสารผสมกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ดังกล่าวได้ดีเหมือนกัน แต่ค่าเวลาคงค้างของสารชนิดเดียวกันจะแตกต่างกัน คือค่าเวลาคงค้างของสารในคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวสูงจะน้อยกว่าค่าเวลาคงค้างในคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่ำ โดยที่ไม่ได้อธิบายว่าเหตุใดค่าเวลาคงค้างของสารที่แยกได้จากคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างกันนั้นจึงแตกต่างกัน Krisnangkura และคณะ **[3]** ได้นำความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์มาใช้ทำนายค่าเวลาคงค้างของสารที่สภาวะอุณหภูมิคงที่โดยไม่ใช้สารอ้างอิง และพบว่าสามารถทำนายการเคลื่อนที่ของสารตัวอย่างดังสมการ (1.1)

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln\beta + \frac{z\delta S}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{z\delta H}{RT} \quad (1.1)$$

หรือ

$$\ln k = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} \quad (1.2)$$

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

เมื่อ k = ค่าตัวประกอบคงค้างมีค่าเท่ากับ $\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right)$

t_M = ค่าเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง

t_R = ค่าเวลาคงค้าง (ไม่ปรับแก้) ของสารตัวอย่าง

T = อุณหภูมิคอลัมน์ (เคลวิน)

z = จำนวนคาร์บอนหรือค่าความยาวคาร์บอนเทียบเท่า

ΔH_0 = ค่าเอนทัลปีของการละลายที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์

δH = ค่าเอนทัลปีของการละลายที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน

ΔS_0 = ค่าเอนโทรปีของการละลายที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์

δS = ค่าเอนโทรปีของการละลายที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (Universal gas constant)

β = อัตราส่วนระหว่างปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรของวัฏภาคนิ่ง

จากการหาค่าคงตัวของคอลัมน์ที่ได้คือ a, b, c และ d ซึ่งได้จากการแทนค่าเวลาคงค้างของสารที่แยกได้จากการทดลองลงในสมการ (1.2) ค่าคงตัวทั้งสี่ของคอลัมน์จะเป็นค่าเฉพาะตัวของสารในหมู่ฟังก์ชันหนึ่งๆ กับวัฏภาคนิ่งหนึ่งๆ เท่านั้น ซึ่ง James และ Martin **[4]** ได้รายงานค่าพลังงานอิสระของการละลาย (ΔG^0) ของสารในอนุกรมฟังชันเดียวกันระหว่างวัฏภาคเคลื่อนที่กับวัฏภาคนิ่งในแก๊สโครมาโตกราฟี ดังสมการ (1.3)

$$\Delta G^0 = \Delta G_0 + z\delta G \quad (1.3)$$

เมื่อ ΔG_0 = ค่าพลังงานอิสระที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์

δG = ค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหมู่เมทิลีน

z = จำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุล

โดยค่า ΔG^0 ของสารมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับ ΔH^0 (ค่าเอนทัลปีมาตรฐาน; standard enthalpy) และ ΔS^0 (ค่าเอนโทรปีมาตรฐาน; standard entropy) ตามอุณหพลศาสตร์เบื้องต้นคือ

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{1.4}$$

เมื่อแทนค่าสมการ (1.4) ในสมการ (1.3) จะได้

$$\Delta G^0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 + z\delta H - zT\delta S \tag{1.5}$$

เมื่อนำมาเชื่อมความสัมพันธ์กับสมการของ Krisnangkura และคณะ **[3]** โดยแทนค่าสมการ (1.2) และสมการ (1.5) ลงในสมการ James และ Martin (1.3) ดังนี้

$$\Delta G^0 = (-cR) - (a + \ln\beta)RT + z(-dR - bRT) \tag{1.6}$$

เมื่อค่า ΔG_0 คือ $(-cR) - (a + \ln\beta)RT$

δG คือ $(-dR - bRT)$

สมการ (1.6) เป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือค่าคงตัว a, b, c และ d ค่าพลังงานอิสระ อุณหภูมิ และจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารในแก๊สโครมาโตกราฟี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำความสัมพันธ์ตามสมการ (1.6) มาใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์กับสภาพขั้วของคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆ กันในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว โดยใช้สารลิปิดกลุ่มแอลกอฮอล์ (alcohols) กลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) และกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) เป็นสารตัวอย่างในการทดลอง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเคลื่อนที่ของสารลิปิด ได้แก่ กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) กลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) และกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) บนคอลัมน์แบบแคพิลลารีที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างกัน โดยอาศัยสมการทำนายการเคลื่อนที่สารในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว (GLC) ซึ่งเสนอโดย Krisnangkura และคณะ **[3]**

1.2.2 เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานอิสระของการละลายกับค่าคงตัวในสมการทำนายการเคลื่อนที่สารในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว ของสารลิปิด ได้แก่ กลุ่มกรดไขมันเมทิล-เอสเทอร์ (FAMEs) กลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) และกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes)

1.2.3 เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานอิสระของการละลายกับสภาพขั้วของคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆกันใน GLC ของสารลิปิด ได้แก่ กลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 นำคอลัมน์แบบแคพิลลารีที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างกัน (RTX-2330, SP-2340, DB-225, BP-10 และ ZB-1) มาใช้ในการแยกสารลิปิด กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) กลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (alcohols) และกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ใน GLC

1.3.2 ศึกษาผลของสภาพความเป็นขั้วของคอลัมน์ที่มีต่อค่าเวลาคงค้างของสารลิปิดทั้ง 3 กลุ่ม

1.3.3 ศึกษาพฤติกรรมการเคลื่อนที่สารใน GLC โดยอาศัยสมการการเคลื่อนที่สารใน GLC ซึ่งเสนอโดย Krisnangkura และคณะ **[3]** เพื่อสร้างสมการทำนายการเคลื่อนที่ของสาร ซึ่งได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ อุณหภูมิ และจำนวนคาร์บอนของสารอินทรีย์ชนิดต่างๆในระบบแก๊สโครมาโตกราฟี

1.3.4 วิเคราะห์ค่าพลังงานอิสระตามทฤษฎีอุณหพลศาสตร์ เพื่อนำมาใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์กับสภาพขั้วของคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างกัน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถเข้าใจกลไกการแยกสารลิปิด กลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) กลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (alcohols) และกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ในคอลัมน์แบบบแคพิลลารี เมื่อคอลัมน์มีวัฏภาคนิ่งที่มีสภาพขั้ว (polarity) ต่างกันได้ดีขึ้น เพื่อใช้เป็นแนวทางในการเลือกใช้คอลัมน์ที่มีวัฏภาคนิ่งให้มีความจำเพาะและเหมาะสมกับสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ได้

1.4.2 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานอิสระของการละลายกับค่าคงตัวในสมการทำนายการเคลื่อนที่สารในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว ของสารประกอบลิปิด 3 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

1.4.3 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานอิสระของการละลายกับสภาพขั้วของคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆ กัน ในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลวของสารลิปิด ได้แก่ กลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) [5,6,7]

แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography; GC) เป็นเทคนิคการแยกและวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ซึ่งการเริ่มใช้เทคนิคนี้นั้นถูกนำไปใช้ในงานการวิเคราะห์กรดไขมันหลังจากนั้นเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีก็ได้รับการปรับปรุงทั้งในส่วนของเครื่องมือ และในส่วนของเทคนิคที่ใช้จนทำให้สามารถวิเคราะห์สารได้อย่างหลากหลายด้วยความรวดเร็วและแม่นยำมากยิ่งขึ้น

2.1.1 หลักการของแก๊สโครมาโตกราฟี

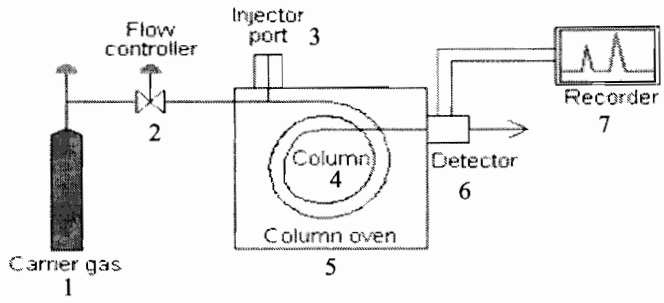
แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์สารผสม ที่สามารถทำให้กลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิคอลัมน์ที่กำหนดอย่างเหมาะสม ซึ่งภายในคอลัมน์จะบรรจุด้วยวัฏภาคนิ่งที่เป็นของแข็งหรือของเหลวและอาศัยการพาของวัฏภาคเคลื่อนที่ หรือแก๊สตัวพาทำให้สารผสมเกิดการแยกออกจากกันโดยทำการแยกองค์ประกอบของสารผสมที่กระจายอยู่ระหว่างวัฏภาคที่ไม่ผสมกันสองวัฏภาค คือ วัฏภาคนิ่ง (stationary phase) และวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) องค์ประกอบของสารตัวอย่างซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างจากวัฏภาคทั้งสอง จะเคลื่อนที่ผ่านด้วยอัตราเร็วที่แตกต่างกัน เมื่อองค์ประกอบของสารเคลื่อนที่ผ่านออกมาจากระบบจะถูกชะผ่านไปยังเครื่องตรวจวัดซึ่งจะทำการรายงานผลออกมาในรูปแบบของโครมาโตแกรมเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

แก๊สโครมาโตกราฟีแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

ก) แก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของแข็ง (Gas-Solid Chromatography; GSC) โครมาโตกราฟีประเภทนี้จะใช้ของแข็งที่สามารถดูดซับ (absorption) และไม่มีสารอื่นเคลือบ มาเป็นวัฏภาคนิ่งที่บรรจุอยู่ภายในคอลัมน์ ตัวอย่างของแข็งที่ใช้เป็นวัฏภาคนิ่ง เช่น ของแข็งที่มีรูพรุน (molecular sieves) หรือโพลิเมอร์ที่มีรูพรุน (porous polymers) ซิลิกาเจล (silica gel) อะลูมินา (alumina) และถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นต้น กลไกการแยกสารที่เกิดขึ้นเป็นแบบการดูดซับ (absorption) ดังนั้นการแยกสารจะดีหรือไม่ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติการดูดซับของสารที่บรรจุในคอลัมน์ ซึ่งโดยทั่วไปโครมาโตกราฟีชนิดนี้ไม่เป็นที่นิยมใช้กัน

ข) แก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว (Gas-Liquid Chromatography; GLC) โครมาโตกราฟีประเภทนี้จะใช้ของเหลวเป็นวัฏภาคนิ่ง ซึ่งจะถูกเคลือบให้เป็นชั้นบางๆบนของแข็งเฉื่อยหรือบนผิวด้านในของคอลัมน์ กลไกการแยกสารที่เกิดเป็นแบบการแบ่งละลาย (partition) เมื่อสารที่เป็นแก๊สหรือไอของสารที่ผสมกันอยู่ผ่านคอลัมน์สารจะสามารถแยกออกจากกันด้วยการกระจายตัวที่แตกต่างกันของแก๊สหรือไอระหว่างวัฏภาคนิ่ง กับวัฏภาคเคลื่อนที่

2.1.2 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ



รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ **[8]**

1) ถังแก๊สที่ใช้บรรจุแก๊สตัวพา (carrier gas)
2) ส่วนที่ใช้ควบคุมการไหลของแก๊สต่างๆ (flow controller)
3) ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างเข้าเครื่อง (injection port)
4) คอลัมน์ (column)
5) ตู้ควบคุมอุณหภูมิให้กับคอลัมน์ (column oven)
6) เครื่องตรวจวัด (detector)
7) ส่วนที่ใช้ประมวลผลและข้อมูลต่างๆ ได้แก่ อินทิเกรเตอร์ (integrator) เครื่องบันทึกโครมาโตแกรม (chromatogram recorder) คอมพิวเตอร์ (computer)

การทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟเริ่มจากการเลือกสภาวะต่างๆในการวิเคราะห์ และจัดสภาวะของเครื่องโครมาโตกราฟให้พร้อมฉีดสารตัวอย่างเข้าเครื่องดังนี้

2.1.2.1 ระบบแก๊ส (Gas supply unit)

แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) หรือวัฏภาคเคลื่อนที่จะต้องเป็นแก๊สเฉื่อยไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง และไม่เป็นพิษ โดยทั่วไปนิยมใช้ ไนโตรเจน ฮีเลียม อาร์กอน หรือคาร์บอนไดออกไซด์ บางกรณีอาจใช้ไฮโดรเจน ซึ่งจะให้ผลการแยกที่ดีที่สุด แต่ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากเป็นแก๊สที่ติดไฟง่าย และสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวได้ ซึ่งการเลือกชนิดของแก๊สจะขึ้นอยู่กับชนิดของเครื่องตรวจวัดที่มีผลต่อแก๊สตัวพานั้นๆ อัตราการไหลของแก๊สตัวพาจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสัญญาณของเครื่องวัด เมื่ออัตราการไหลของแก๊สตัวพาเพิ่มจะทำให้พื้นที่และความสูงของพีคลดลง อัตราการไหลของแก๊สตัวพาจึงมีผลต่อค่าเวลาชะของสารตัวอย่างที่ผ่านในคอลัมน์ ดังนั้นการนำแก๊สตัวพาเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ต้องผ่านตัวควบคุมอัตราการไหลเพื่อรักษาให้มีอัตราการไหลคงที่ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำโปรแกรมอุณหภูมิก็ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืดและอัตราการไหลของแก๊สได้เช่นกันซึ่งเครื่องมือในรุ่นใหม่จึงมีระบบไมโครโปรเซสเซอร์ในการควบคุม

2.1.2.2 ระบบฉีดสารตัวอย่าง (Sampling unit)

การฉีดสารตัวอย่างเข้าคอลัมน์ จะใช้สารตัวอย่างในปริมาณน้อยที่สุดที่เครื่องตรวจวัดจะตรวจวัดได้ สารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ จะถูกฉีดผ่านมาเข้าสู่ระบบที่ประกอบส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างเข้าเครื่อง (injection port) และตู้ควบคุมอุณหภูมิให้กับคอลัมน์ (column oven) ซึ่งในส่วนนี้สารตัวอย่างจะถูกทำให้ระเหยกลายเป็นไอแล้วส่งผ่านเข้าสู่คอลัมน์เพื่อทำการแยกองค์ประกอบต่างๆ การใช้เครื่องฉีดสารแต่ละชนิดจะขึ้นกับสถานะของตัวอย่าง และชนิดของคอลัมน์ แต่วิธีการที่ง่ายที่สุดคือการใช้เข็มฉีด (syringe) สารตัวอย่างผ่านไปยังส่วนที่ทำให้สารระเหยกลายเป็นไอซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสารประมาณ 50 องศาเซลเซียส เมื่อฉีดสารตัวอย่างเข้าไปก่อนเข้าสู่คอลัมน์จะถูกเปลี่ยนให้เป็นไออย่างรวดเร็ว จากนั้นแก๊สตัวพาจะพาสารตัวอย่างเข้าสู่คอลัมน์ เครื่องมือในปัจจุบันจะมีระบบฉีดสารแบบอัตโนมัติ มีระบบที่คอยควบคุมอุณหภูมิของตู้อบ เพื่อให้วิเคราะห์ได้เร็วขึ้นสามารถทำความสะอาดคอลัมน์และปรับปรุงประสิทธิภาพของการแยก สามารถเลือกการระเหยสำหรับการฉีดสารเข้าสู่คอลัมน์โดยตรงจากส่วนบนของคอลัมน์ และสามารถลดปัญหาการสลายตัวของสารที่ไม่เสถียรได้ ในกรณีที่คอลัมน์เป็นแบบแคพิลลารี (capillary column) ซึ่งจะถูกเคลือบด้วยวัฏภาคของเหลว (liquid phase) เพียงเล็กน้อย ทำให้สารตัวอย่างที่ฉีดได้อยู่ในระดับที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร และใช้แก๊สตัวพาในอัตรา 0.75 – 2.0 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งเป็นอัตราการไหลที่ช้าเมื่อทำการฉีดสารเข้าไปโดยตรง จึงทำให้มีการพัฒนาเทคนิคการฉีดสารสำหรับคอลัมน์ชนิดนี้ขึ้นได้แก่ การฉีดสารผ่านเข้าไปโดยตรง (direct) การฉีดลงบนคอลัมน์ (on-column) การฉีดแบบปล่อยสารทิ้งบางส่วน (splitter) และการใช้โปรแกรมของอุณหภูมิในการทำให้สารกลายเป็นไอซึ่งลักษณะเฉพาะของระบบฉีดสารจะแสดงไว้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ลักษณะเฉพาะของระบบฉีดสารตัวอย่างที่เป็นแบบ split, splitless และ on-column injection **[9]**

Split	Splitless	On-column injection
1.ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบหลัก	1.ใช้วิเคราะห์สารปริมาณน้อยๆ	1.ใช้วิเคราะห์สารปริมาณน้อยๆ
2.ใช้เป็นเทคนิคการระเหยสารอย่างรวดเร็ว	2.ใช้เป็นเทคนิคการระเหยสารอย่างรวดเร็ว	2.ใช้เป็นเทคนิคฉีดสารแบบเย็น โดยสารที่ฉีดจะไม่เป็นไอ
3.เป็นเทคนิคการระเหยสารตัวอย่างแบบรวดเร็ว	3.เป็นเทคนิคฉีดสารช้าๆ	3.เป็นเทคนิคฉีดสารอย่างรวดเร็ว
4.ใช้กับระบบอัตโนมัติได้	4.ใช้กับระบบอัตโนมัติได้	4.ใช้การฉีดด้วยมือ (manual)
5.ใช้กับงานประจำ	5.ใช้กับวิธีการที่ยุ่งยาก	5.ใช้กับงานประจำ
6.ใช้หาปริมาณทางอ้อม	6.ใช้หาปริมาณได้โดยตรง	6.ใช้หาปริมาณได้โดยตรง

2.1.2.3 คอลัมน์ (Column) [10,9,11,12]

ประเภทของคอลัมน์ (Type of Column)

คอลัมน์เป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่สุดในการแยกสารโดยทั่วไปแล้วคอลัมน์สำหรับแก๊สโครมาโต-กราฟีมี 2 ประเภทคือ แพคคอลัมน์ (packed column) และคอลัมน์แบบแคพิลลารี (capillary column)

ก) แพคคอลัมน์ (packed column) มี 2 ชนิด คือ partition column และ adsorption column สำหรับ partition column นั้นภายในคอลัมน์จะบรรจุด้วยอนุภาคของแข็งซึ่งมีสมบัติเฉื่อย (inert solid particles) แล้วเคลือบผิวด้วยสารอินทรีย์บางชนิดที่เรียกว่าวัฏภาคของเหลว (liquid phase) ส่วน adsorption column ภายในคอลัมน์จะบรรจุด้วยอนุภาคของสารดูดซับ (adsorptive particles) เช่น ของแข็งที่มีรูพรุน (molecular sieves) หรือโพลิเมอร์ที่มีรูพรุน (porous polymers) ซิลิกาเจล (silica gel) อะลูมินา (alumina) และถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นต้น คอลัมน์ประเภทนี้มักถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์กรดไขมัน (fatty acid) ในผลิตภัณฑ์อาหาร **[13]**

ข) คอลัมน์แบบแคพิลลารี (capillary column) คอลัมน์ชนิดนี้ เป็นหลอดรูเล็กๆกลวงทำด้วยเหล็กกล้า เหล็กไร้สนิม หรือแก้ว (quartz) มีรัศมีภายใน 0.3 – 0.6 มิลลิเมตร ภายในถูกเคลือบผิวด้วยวัฏภาคของเหลว (liquid phase) เป็นฟิล์มบางๆ ตลอดความยาวของคอลัมน์ คอลัมน์ชนิดนี้สามารถแบ่งได้เป็น 4 ชนิด คือ Wall-coated open tubular (WCOT) ซึ่งผนังภายในถูกเคลือบไว้ด้วยวัฏภาคนิ่งที่เป็นของเหลว Support-coated open tubular (SCOT) ซึ่งผนังภายในถูกเคลือบไว้ด้วยสาร เช่น diatomaceous earth เป็นชั้นบางๆ เพื่อดูดซับวัฏภาคนิ่ง Packed capillary เป็นหลอดแก้วหนาบรรจุด้วย solid support แล้วดึงให้มีเส้นผ่านศูนย์กลางตามต้องการ ภายในเคลือบด้วยวัฏภาคของ-เหลว (liquid phase) และ Micro packed เป็นหลอดแก้วหรือโลหะซึ่งภายในบรรจุด้วย solid support หรือตัวดูดซับ ซึ่งคุณสมบัติของคอลัมน์แบบแคพิลลารีชนิดต่างๆได้รวบรวมไว้ดังตารางที่ 2.2

สารที่ใช้เป็น solid support นั้นส่วนมากจะใช้ diatomaceous earth แต่เนื่องจากตัวสารนั้นยังมีคุณสมบัติยังไม่เฉื่อยจริง จึงมีการลด activity ของสารด้วยวิธีต่างๆ นอกจากนี้ solid support อาจใช้เป็น glass beads ผง polytetrafluoro-ethylene หรือ ผง quartz terephthalic acid แทน diatomaceous earth ได้

ตารางที่ 2.2 คอลัมน์แบบแคพิลลารี (capillary column) ชนิดต่างๆ **[9]**

ชนิดของคอลัมน์	WCOT*	SCOT (PLOT)**	Packed Capillary	Micro Packed
1. วัสดุที่ใช้	1. แก้วหรือโลหะ	1. แก้วหรือโลหะ	1. แก้ว	1. แก้วหรือโลหะ
2. เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน	2. 0.1-0.5 มิลลิเมตร	2. 0.3-0.5 มิลลิเมตร	2. 0.25-0.5 มิลลิเมตร	2. 0.5-1.0 มิลลิเมตร
3. ความยาว	3. 20-100 เมตร	3. 20-25 เมตร	3. 2-20 เมตร	3. 0.3-5 เมตร
4. การเตรียม	4.ใช้ liquid phase ฉาบที่ผิวภายใน	4. ผนังภายในฉาบด้วยตัวดูดซับที่มี diatomaceous earth หรือ silanized silica	4. เป็นหลอดแก้วหนาบรรจุด้วย solid support แล้วดึงให้มีเส้นผ่าศูนย์กลางตามต้องการ ฉาบด้วย liquid phase	4. นำ solid support หรือ adsorbent ใส่ capillary tube จะได้ผลดีเมื่อ packing material มีขนาดเล็กๆ
5. ข้อได้เปรียบ (shape)	5. เป็นคอลัมน์ที่มีประสิทธิภาพสูง	5. เป็นคอลัมน์ที่มีประสิทธิภาพสูงกว่า WCOT เพราะพื้นที่ผิวภายในมีมากกว่า	5. เป็นคอลัมน์ที่แพคแน่นน้อยกว่าและมีความดันลดเล็กน้อย จึงเป็นคอลัมน์ที่มีประสิทิภาพสูงเหมาะสำหรับ GSC	5. มี number of theoretical plate (NTP) สูงถึง 4,000-5,000 ต่อเมตร พีคที่ได้จะแหลม
6. ข้อเสีย	6. ความจุ (capacity) ต่ำกว่าชนิดอื่นๆ	-	6. มีความดันมากกว่า WCOT	6. มีความดันลดมาก จะใช้คอลัมน์ยาวไม่ได้
7. ประโยชน์และประสิทธิภาพ	7. มีประสิทธิภาพสูงในการวิเคราะห์สาร	7. มีประสิทธิภาพสูงในการวิเคราะห์สาร	7. ใช้ในการวิเคราะห์ที่ต้องการให้มีประสิทธิภาพการแยกมากๆโดยใช้เวลาสั้น	7. ทำการวิเคราะห์ได้รวดเร็วเพราะคอลัมน์สั้น

* wall coated open tubular

** solid coated หรือ porous layer open tubular

2.1.2.4 ตู้ควบคุมอุณหภูมิให้กับคอลัมน์ (column oven)

อุณหภูมิของคอลัมน์จะต้องถูกควบคุมโดยใช้ตู้ควบคุมอุณหภูมิ เพื่อไม่ให้คอลัมน์มีการเปลี่ยนแปลงเกินกว่า 10 องศาเซลเซียส ซึ่งโดยทั่วไปอุณหภูมิจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ และมีค่าสูงกว่าจุดเดือดของตัวอย่างในช่วง 2-30 นาที ในช่วงของการชะสารอุณหภูมิที่ต่ำจะให้การแยกที่ดีแต่จะทำให้เวลาในการชะสารเพิ่มขึ้น และถ้าตัวอย่างมีช่วงของการเดือดที่กว้างจะต้องอาศัยการทำโปรแกรมอุณหภูมิเข้าช่วยในการทดลองทั่วไปมีการควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์ 2 แบบคือลักษณะที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal) และลักษณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (temperature programming) สำหรับการทำงานที่ใช้อุณหภูมิคงที่นั้นการใช้อุณหภูมิต่ำจะให้การแยกที่ดี แต่จะใช้เวลาในการวิเคราะห์นานและพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 25 – 35 องศาเซลเซียสจะช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์ลงครึ่งหนึ่ง แต่ความสามารถในการแยกสารจะลดลงด้วย ส่วนการทำงานโดยการเปลี่ยนอุณหภูมินั้นใช้ในกรณีที่ต้องการแยกสารผสมที่มีองค์-ประกอบหรือพีคมากกว่า 10 พีค และมีจุดเดือดต่างกันมากกว่า 100 องศาเซลเซียส ระหว่างสารตัวแรกกับสารตัวสุดท้าย หรือจะใช้ในกรณีที่ตัวอย่างมีความสกปรก และต้องการทำความสะอาดคอลัมน์โดยใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยทั่วไปจะใช้กับคอลัมน์แบบแคพพิลลารี

2.1.2.5 เครื่องตรวจวัด (Detector)

เครื่องตรวจวัดเป็นอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ในการตรวจวัดสารที่ถูกชะออกมาจากคอลัมน์ แล้วจึงทำการส่งสัญญาณไฟฟ้าไปยังระบบประมวลผล ซึ่งในปัจจุบันจะใช้ระบบการควบคุมผ่านทางคอมพิวเตอร์จะให้รายละเอียดของโครมาโตแกรม ข้อมูลของพีค (พื้นที่ ความสูง ความกว้างเป็นต้น) การสอบเทียบ การคำนวณ การรายงานผล และสถิติเครื่องตรวจวัดมีหลายประเภท แต่ละประเภทมีลักษณะเฉพาะตัวในการทำงาน และประสิทธิภาพที่แตกต่างกันออกไป เครื่องตรวจวัดและท่อที่เชื่อมระหว่างคอลัมน์กับเครื่องตรวจวัด จะต้องรักษาอุณหภูมิให้สูงกว่าอุณหภูมิของตู้อบไม่เกิน 15 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวอย่างเกิดการควบแน่นตรงบริเวณท่อ หรือเครื่องตรวจวัดซึ่งจะส่งผลให้เกิดสัญญาณรบกวนและลดประสิทธิภาพในการตอบสนองของเครื่องตรวจวัดได้

ลักษณะการทำงานของเครื่องตรวจวัดมี 2 แบบ คือ

ก) สารตัวอย่างที่ออกจากคอลัมน์เข้าเครื่องตรวจวัดที่สามารถวัดปริมาณได้โดยตรง เช่น แมสสเปคโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer; MS)

ข) สารตัวอย่างที่ออกจากคอลัมน์เข้าเรื่องวัดโดยเครื่องตรวจวัดจะทำหน้าที่ตรวจวัดขนาดแล้วเปลี่ยนเป็นสัญญาณไฟฟ้าส่งไปยังเครื่องบันทึก เช่น เฟลมไออไนซ์เซชันดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector; FID)

เครื่องตรวจวัดที่จะใช้ในการตรวจหาสารในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟนั้นควรมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ได้แก่

- มีการตอบสนองต่อปริมาณสารได้ดี (high sensitivity) เพื่อจะได้ตรวจหาปริมาณของสารที่มีน้อยๆ
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (selectivity) เช่น สารต่างประเภทกันควรให้การตอบสนองที่ต่างกัน
- ควรให้ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่มีช่วงความเข้มข้นที่กว้างพอ (dynamic range) ที่จะตรวจวัดได้อย่างถูกต้อง
- มีเสถียรภาพ (stability) และความเที่ยงตรง (reproducibility) ที่ดีเพราะจะทำให้ค่าที่ตรวจวัดได้มีความถูกต้อง

เครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้กันทั่วไปในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟได้แก่

เครื่องตรวจวัดแบบนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector; TCD)

หลักการทำงานของเครื่องตรวจวัดชนิดนี้คือการอาศัยการนำความร้อนของแก๊สที่แตกต่างกัน ลักษณะของเครื่องจะมีลักษณะเป็นเส้นลวดต้านทาน (filament) ปลายทั้งสองของลวดต้านทานนี้ต่อกับสายไฟด้านนอก ซึ่งถูกทำให้ร้อนด้วยอุณหภูมิที่คงที่จากการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไป ซึ่งเส้นลวดจะถูกบรรจุอยู่ในช่อง (cavity) ของแท่งโลหะ (metal block) ที่ทำให้ร้อนที่อุณหภูมิหนึ่ง และอุณหภูมิที่ต่างกันของเส้นลวดต้านทานกับแท่งโลหะก็จะมีผลต่อความไวของเครื่องตวรจวัด ซึ่งการตรวจวัดอาศัยความแตกต่างของการนำความร้อนของแก๊สตัวพากับสารตัวอย่าง โดยให้แก๊สตัวพาไหลผ่านเข้าเซลล์อ้างอิงและสารตัวอย่างที่ถูกชะออกจากคอลัมน์ ความสามารถในการนำความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับแก๊สตัวพาจะทำให้อุณหภูมิที่ลวดต้านทานทั้งสองข้างลดลงไม่เท่ากัน เป็นผลให้ความต้านทานของลวดทั้งสองแตกต่างกัน กระแสไฟที่ไหลผ่านเส้นลวดทั้งสองข้างไม่สมดุลกัน ซึ่งความแตกต่างนี้จะถูกนำไปขยายสัญญาณและจดบันทึกเอาไว้

เครื่องตรวจวัดแบบเฟลมไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector; FID)

หลักการทำงานของเครื่องตรวจวัดชนิดนี้ อาศัยการเผาไหม้ของแก๊สไฮโดรเจนในอากาศ ซึ่งการเผาไหม้นี้จะให้ประจุไฟฟ้าน้อย แต่ปริมาณประจุไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีสารอินทรีย์ปนเปื้อนเข้าไป ประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นแตกตัววิ่งเข้าหาขั้วที่ต่างกันโดยประจุบวกวิ่งเข้าหาขั้วไฟฟ้าที่เป็นขั้วลบ และประจุลบวิ่งเข้าหาขั้วไฟฟ้าที่เป็นบวก เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้นจากนั้นจึงทำการขยายสัญญาณไฟฟ้าที่ได้และบันทึกสัญญาณด้วยเรื่องบันทึกออกมาในรูปโครมาโตแกรมของสาร

เครื่องตรวจวัดแบบจับอิเล็กตรอน (Electron Capture Detector; ECD)

เครื่องตรวจวัดชนิดนี้ใช้ตรวจวัดสารประกอบที่มีฮาโลเจนอะตอมเป็นองค์ประกอบ ซึ่งตัวเครื่องจะประกอบด้วยสารกัมมันตรังสี (radioactive source) ซึ่งสลายตัวให้รังสีออกมา ทำให้แก๊สตัวพาแตกตัวเกิดอิเล็กตรอนอิสระซึ่งทั้งอิเล็กตรอนอิสระและประจุลบจะวิ่งเข้าหาขั้วไฟฟ้าที่เป็นขั้วบวก แต่อัตราการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระจะสูงกว่าประจุลบมาก ทำให้กระแสไฟฟ้าที่เกิดในวงจรนั้นเกิดจากอิเล็กตรอนอิสระมากกว่าประจุลบ เมื่อสารอินทรีย์ถูกชะออกจากคอลัมน์จะออกมาชนกับอิเล็กตรอนและดูดซับอิเล็กตรอนไว้ส่วนหนึ่งตามปริมาณสารทำให้กระแสไฟฟ้าในวงจรลดลงซึ่งปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ลดลงจะขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนที่ถูกดูดซับ และขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆ เช่นความเข้มข้นของสาร-อินทรีย์ และความสามารถของสารอินทรีย์ในการดูดซับอิเล็กตรอน หรือสัมพรรคภาคอิเล็กตรอน เครื่องตรวจวัดชนิดนี้มีความไวสูงต่อสารที่มีสัมพรรคภาคอิเล็กตรอนสูง เช่น สารฮาโลเจน (halogen) สารไนโทร (nitro) และสารคอนจุเกตคาร์บอนิล (conjugated carbonyl) เป็นต้น

2.1.2.6 เครื่องจดบันทึก (recorder) [12]

เครื่องจดบันทึกเป็นอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่บันทึกสัญญาณจากเครื่องตรวจวัด เครื่องจดบันทึกของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ จะเป็นการบันทึกในรูปกราฟ

2.1.2.7 องค์ประกอบส่วนอื่นๆของแก๊สโครมาโตกราฟ [13]

(1) autosampler (s)

(2) control panel, electronic pressure control (EPC)

(3) injection port liners

(4) septa

(5) ferrules

(6) flow controllers

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของเครื่องตรวจวัดชนิดต่างๆ **[14]**

Detector	Type	Support gases	Selectivity	Detectability	Dynamic rang
Flame ionization (FID)	Mass flow	Hydrogen and air	Most organic compounds	100 pg	10^7
Thermal conductivity (TCD)	Concentration	Reference	Universal	1 ng	10^7
Electron capture (ECD)	Concentration	Make-up	Halides, nitrates, nitriles, peroxides, organometallics	50 fg	10^5
Flame Photometric (FPD)	Mass flow	Hydrogen and air possibly oxegen	Sulphur, phosphorus, tin, Boron, arsenic, germanium, seleium, chromium	100 pg	10^3
Photoionization (PID)	Concentration	Make-up	Aliphatics, aromatics, ketonrs, esters, aldehydes, amines, heterocyclics, organosulphurs, some organometallics	2 pg	10^7

2.2 วัฏภาคนิ่ง (Stationary Phase) ที่ใช้ในแก๊สโครมาโตกราฟี แบบแก๊ส-ของเหลว [5,10]

การแยกสารด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว (GLC) สามารถเกิดขึ้นได้โดยอาศัยหลักการแบ่งละลาย (partition) ระหว่างของเหลวชั้นบาง ๆ ที่เรียกว่า วัฏภาคนิ่ง (stationary phase) ซึ่งบรรจุอยู่ที่ผิวคอลัมน์กับสารที่ต้องการแยก ซึ่งของเหลว (liquid phase) ที่เคลือบบนผิวคอลัมน์นี้มีบทบาทสำคัญต่อการแยกสารผสมออกจากกัน เพราะสารผสมจะแยกออกจากกันหรือไม่ และแยกได้ดีเพียงใดขึ้นอยู่กับของเหลวที่เคลือบหรือวัฏภาคนิ่ง การเลือกวัฏภาคนิ่งที่ใช้กับ GLC นี้ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างที่ต้องการแยก ซึ่งในการวิเคราะห์สารนั้นควรทราบองค์ประกอบ ประเภทโครงสร้าง และช่วงจุดเดือดของสารตัวอย่าง โดยทั่วไปในการแยกสารจะเลือกใช้วัฏภาคนิ่งที่มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับองค์-ประกอบที่จะแยกในสารผสม ซึ่งองค์ประกอบในสารตัวอย่างจะต้องมีการละลายได้บ้างในวัฏภาคนิ่งเพื่อให้มีการแยกเกิดขึ้น

2.2.1 วัฏภาคของเหลว (Liquid Phase) [16,9]

วัฏภาคของเหลวเป็นสารเคมีที่ใช้เคลือบบนวัสดุรองรับ (solid support) ซึ่งบรรจุอยู่ภายในคอลัมน์เพื่อใช้เป็นวัฏภาคนิ่ง หรือเคลือบที่ผิวด้านในของคอลัมน์ทำหน้าที่แยกสารตัวอย่าง โดยทั่วไปวัฏภาคของเหลวที่ใช้ใน GLC นั้นควรเป็นสารเคมีที่มีความอยู่ตัว และไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง เป็นสารที่ไม่ระเหยในช่วงอุณหภูมิสูงหรือช่วงอุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ เป็นตัวทำละลาย (solvent) สารตัวอย่างที่ดีจะทำให้สารตัวอย่างสามารถกระจายตัวในวัฏภาคนิ่งได้ดี แยกออกจากสารอื่นได้ดี มีความสามารถในการละลายสารต่างๆได้แตกต่างกัน ทำให้สารที่ละลายได้น้อยถูกชะออกจากคอลัมน์ก่อนและสารที่ละลายได้ดีกว่าจะถูกชะออกมาช้าลงตามลำดับการละลาย และมีสภาพขั้ว (polarity) ใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง ซึ่งจะทำให้การแยกได้ผลดี ซึ่งวัฏภาคของเหลวสามารถแบ่งแยกประเภทตามสภาพความมีขั้วอย่างกว้างๆ ออกเป็น ประเภทที่ไม่มีขั้ว (non-polar) ประเภทที่มีขั้ว (polar) และประเภทที่มีความจำเพาะ (special phase)

2.2.1.1 วัฏภาคของเหลวประเภทไม่มีขั้ว (Non-polar liquid phase)

วัฏภาคของเหลวประเภทนี้จะไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน หรือเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้วกับสารอื่นๆได้ จึงทำให้การแยกสารผสมนั้นเกิดตามลำดับของจุดเดือด (boiling points) ของสารแต่ละชนิดที่อยู่ในสารผสม ตัวอย่างของวัฏภาคของเหลวประเภทไม่มีขั้วได้แก่

ก) วัฏภาคของเหลวประเภทไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon liquid phases)
โดยทั่วไปเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว (saturated hydrocarbons) เช่น squalane, apolane หรือสารไฮโดรคาร์บอนสายยาว (long-chain *n*-alkane) ได้แก่ apizon L
ตัวอย่างวัฏภาคของเหลวประเภทไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ใน GLC แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 วัฏภาคของเหลวประเภทไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ใน GLC **[16]**
(Hydrocarbon liquid phases in GLC)

Hydrocarbon	**Temperature range (°C)**
Squalane ($C_{30}H_{62}$)	0-130
Apiezon L (-$(CH_2)_n$-)	50-280
Apiezon M (-$(CH_2)_n$-)	50-280
Apolane (C_{87} hydrocarbon)	30-280

ข) วัฏภาคของเหลวแอลคิซิลิโคน (Alkylsilicone liquid phases)
วัฏภาคของเหลวประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นโพลิเมอร์ที่ประกอบด้วย ซิลิกอนและออกซิเจน (Si-O-Si) ซึ่งมีความสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี และถูกใช้เป็นวัฏภาคนิ่งค่อนข้างมากใน GLC ตัวอย่าง เช่น
-ไดเมทิลซิลิโคน (dimethylsilicone) เป็นโพลิเมอร์ของ -$Si(Me)_2$-O-
- เมทิลฟีนิลซิลิโคน (methylphenylsilicone) เป็นโพลิเมอร์ของ -(-Si-C(Me)(Ph)-O-)-
-ไดเมทิลฟีนิลซิลิโคน (dimethylphenylsilicone) เป็นโพลิเมอร์ของ -O-$Si(Me)_2$- และ -O-$Si(Ph)_2$-

2.2.1.2 วัฏภาคของเหลวประเภทมีขั้ว (Polar liquid phase)

วัฏภาคของเหลวประเภทนี้เป็นสารที่มีหมู่ฟังก์ชันของ ฮาโลเจน (halogen) ไฮดรอกซิล (hydroxyl) ไนตริล (nitrile) คาร์บอนิล (carbonyl) หรือ เอสเทอร์ (ester) เป็นองค์ประกอบ ตัวอย่างของวัฏภาคของเหลวประเภทมีขั้วได้แก่

ก) วัฏภาคของเหลวที่มีหมู่แทนที่ในโครงสร้าง (Substituted silicone liquid phases)
ภายในโครงสร้างโพลิเมอร์ซิลิโคนจะมี ไตรฟลูออโรเมทิล (trifluoromethyl) หรือ หมู่ไซยาโน (cyano groups) ซึ่งมีผลทำให้สามารถทนต่ออุณหภูมิสูงได้ ในปัจจุบันได้มีการเลือกใช้วัฏภาคนิ่งที่มีวัฏภาคของเหลวเหล่านี้เป็นองค์ประกอบโดยเฉพาะในการแยกโครงสร้างซิส (*cis*) และทราน (*trans*) ของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ซึ่งทำให้โครงสร้างทั้ง 2 ชนิดแยกออกจากกันได้ดี แต่วัฏภาค

ของเหลวชนิดนี้มีข้อเสียคือ การแยกของสารจะแยกออกจากกันไม่ดี เมื่อใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นสารไม่มีขั้ว (non-polar) ตัวอย่างวัฏภาคของเหลวที่มีหมู่แทนที่ในโครงสร้างแสดงดังตารางที่ 2.5

ข) วัฏภาคของเหลวประเภทเอสเทอร์ (Ester liquid phase)

วัฏภาคของเหลวประเภทนี้มีข้อจำกัดการใช้งาน คือทนอุณหภูมิได้ค่อนข้างต่ำ ตัวอย่างคือ Dinonyl phthalate ซึ่งสามารถทนอุณหภูมิได้เพียง 150 องศาเซลเซียส ใช้แยกสารที่สามารถระเหยเป็นไอ เช่น สารกลุ่มเอสเทอร์ทั่วไปที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อน หรือใช้แยกสารละลายผสมทั่วไป

ค) วัฏภาคของเหลวประเภทโพลิอีเทอร์ (Polyether liquid phase)

โพลิเอทธิลีน ไกลคอล (Polyethylene glycols) หรือ โพลิออกซิเรน (Polyoxiranes ;-$[CH_2CH_2\text{-}O]_n$-) เป็นโพลิเมอร์สายตรงที่สามารถละลายน้ำได้ **[16]** ถูกนำมาใช้เป็นวัฏภาคของเหลวตั้งแต่ยุคแรกๆ ที่มีการใช้ GLC และได้มีการพัฒนาต่อมาจนมีคุณสมบัติที่สามารถใช้แยกสารได้ดีทั้งสารที่มีขั้ว (polar) และไม่มีขั้ว (non-polar) ตัวอย่างคอลัมน์ที่ใช้วัฏภาคของเหลวประเภทนี้ได้แก่คอลัมน์ในกลุ่ม คาร์โบแวกซ์ (Carbowax)

2.2.1.3 วัฏภาคของเหลวประเภทที่มีความจำเพาะ (Specialised liquid phase)

เป็นวัฏภาคของเหลวที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ในการแยกสารเฉพาะอย่างมีดังนี้

ก) วัฏภาคของเหลวใช้สำหรับแยกกรดคาร์บอกซิลิค (Phase for carboxylic acid)

โดยทั่วไปการแยกสารกลุ่มกรดคาร์บอกซิลิค (carboxylic acid) มักเกิดปัญหากับแพคคอลัมน์ (packed column) คือจะเกิดหางพีค (tailing peaks) เนื่องจากกรดคาร์บอกซิลิคไปเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับวัสดุรองรับ (solid supports) ภายในคอลัมน์ ดังนั้นในการแยกสารกลุ่มกรดคาร์บอกซิลิค จึงควรเลือกใช้คอลัมน์ที่มี terephthalic acid เป็นองค์ประกอบในวัฏภาคนิ่ง (stationary phase) ตัวอย่างของคอลัมน์ที่มี terephthalic acid ได้แก่ Carbowax 20M-TPA หรือ Carbowax 20M-nitroterephthalic acid ซึ่งให้ผลการแยกสารที่ดีและลดปัญหาการเกิดหางพีคได้

ข) วัฏภาคของเหลวใช้สำหรับสารประกอบด่าง (Phase for basic compounds)

สารประกอบด่าง (basic compounds) เช่นสารกลุ่มเอมีน (amines) จะเกิดปฏิสัมพันธ์กับคอลัมน์ที่มีซิลิกาเป็นวัสดุรองรับ ดังนั้นการแยกสารกลุ่มนี้ควรใช้คอลัมน์คาร์โบแวกซ์ (Carbowax 20M-KOH) ซึ่งมีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นองค์ประกอบ 1-2 เปอร์เซ็นต์ โดยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์นี้จะถูกเติมลงไปในวัฏภาคนิ่งก่อนการเคลือบคอลัมน์ เพื่อทำให้การแยกสารเฉพาะอย่างในกลุ่มเอมีนเกิดได้ดีขึ้น

ตารางที่ 2.5 วัฏภาคของเหลวที่มีหมู่แทนที่ในโครงสร้าง **[15]**

(Cyano-Substituted dimethylsilicone liquid phases)

Cyano-substituted Dimethylsilicone	Proportion of group			Temperature range
	Cyanopropyl	Methyl	Other	(°C)
Liquid phase				
XE-60		75	25 (cyanoethyl)	0-250
OV-105	5	95		20-250
OV-225	25	50	25 (phenyl)	20-250
OV-275	100 (dicyanoallyl)			20-275
OV-1701	7	85	7 (phenyl)	20-235
			1 (vinyl)	
CP-Sil 58	50		50 (phenyl)	50-275
CP-Sil 71	75		25 (phenyl)	50-275
CP-Sil 84	90		10 (phenyl)	50-275
CP-Sil 88	100			55-240
SP-2340	100			25-275
SP-2330	95		5 (phenyl)	25-250
SP-2300	50		50 (phenyl)	25-275
SP-2310	75		25 (phenyl)	25-275
Open-tubular bonded phase				
BP-10	7	86	7 (phenyl)	25-270
BP-15	25	50	25 (phenyl)	25-260
BP-75	10 (dicyanoallyl)			25-270
CP-Sil 19 CB	7	85	7 (phenyl)	50-300
			1 (vinyl)	
CP-Sil 43 CB Cyanopropyl Methylphenul silicone	25	50	25 (phenyl)	50-225
DB-225	25	50	25 (phenyl)	40-225
RTX-2330	90		10 (phenyl)	25-250

ค) วัฏภาคที่ใช้กับอุณหภูมิสูง (High-temperature phase)
วัฏภาคประเภทนี้ใช้สำหรับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ต่อกับเครื่องมือวิเคราะห์สารแบบแมสสเปก-โตรเมตรี (GC-mass spectrometry) เนื่องจากวัฏภาคมีอัตราการถูกชะออกจากคอลัมน์ต่ำ จึงทำให้ลดการปะปนจากสารที่ต้องการวิเคราะห์ด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ได้ ตัวอย่างของวัฏภาคประเภทนี้ได้แก่ Dexsil liquid phase ซึ่งโครงสร้างประกอบด้วยโคโพลิเมอร์ของซิลิกอนกับคาร์โบเรน (silicone-carborane) และอิทธิพลของคาร์โบเรนก็ส่งผลให้วัฏภาคประเภทนี้สามารถทนอุณหภูมิสูงได้มากกว่า 350 องศาเซลเซียส

2.2.2 วัสดุรองรับ (Solid supports) [5]

วัสดุรองรับ (solid supports) เป็นของแข็งมีลักษณะกลมหรือค่อนข้างกลม ขนาดของวัสดุรองรับจะมีผลต่อการแยกสาร คือวัสดุรองรับที่มีขนาดใหญ่ส่งผลให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ลดลง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวต่ำรับวัฏภาคนิ่งได้น้อย วัสดุรองรับที่มีทั่วไปมักเตรียมจากไดอะตอมเมเชียสเอิร์ธ (diatomaceous earth) และ อิฐ ซึ่งมีชื่อทางการค้าว่าโครโมซอร์บ (Chromosorb) ของบริษัทจอห์นแมน-วิลล์ ซึ่งมีอยู่หลายชนิดและขนาด ทั้งผ่านหรือไม่ผ่านกรรมวิธีทางเคมี

โครโมซอร์บเอ (Chromosorb A) มีขนาดค่อนข้างใหญ่ 10-20, 20-30 และ 30-40 เมช (mesh) มักใช้ในงานแยกสารปริมาณมากๆ ใช้คอลัมน์ยาวซึ่งทำให้ความดันลดลงเล็กน้อย

โครโมซอร์บจี (Chromosorb G) เป็นวัสดุรองรับที่ค่อนข้างมีขั้วความพรุนปานกลาง มีความแข็งไม่แตกหักง่าย และในปัจจุบันมีการใช้รีเอเจนต์ (reagent) ประเภทซิลิโคนไปทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซีบนผิววัสดุรองรับทำให้โครโมซอร์บจีเฉื่อยลง

โครโมซอร์บพี (Chromosorb P) มีสีแดงอ่อนๆ เตรียมจากการเผาอิฐ Sil-O-Cell C_{22}(firebrick) มีความแข็งแรงและมีผิวดูดซับได้เหมาะสำหรับสารไฮโดรคาร์บอน

โครโมซอร์บดับเบิลยู (Chromosorb W) เป็น flux-calcined diatomite เตรียมจาก Cetile filter aid มีสีขาว ผิวจะดูดซับได้น้อยกว่าโครโมซอร์บจี จึงใช้กับสารประเภทมีขั้วได้ดี

โครโมซอร์บที (Chromosorb T) เป็นวัสดุรองรับสังเคราะห์จาก tetrafluoroethylene มีความเฉื่อยสูง เหมาะสำหรับสารที่มีขั้วมากๆ

ดังที่กล่าวมาข้างต้น วัสดุรองรับที่ใช้ในแก๊สโครมาโตกราฟี ทำจากไดอะตอมเมเชียสเอิร์ธ (diatomaceous earth) ซึ่งเป็นสารจำพวกซิลิเกต หรือไฮดรอกซีซิลิกอน สารพวกนี้มีขั้วสามารถดูดซับสารที่มีขั้วอื่นๆได้ดีเมื่อเคลือบด้วยของเหลวหมู่ไฮดรอกซีเหล่านี้อาจถูกบดบังไว้ แต่ถ้าการเคลือบบางมากๆ การบดบังหมู่ไฮดรอกซีอาจถูกบดบังไม่หมด การแยกสารก็จะมีทั้งลักษณะเป็นการแบ่งละลายและการดูดซับควบคู่กันไป

การบอกคุณลักษณะของคอลัมน์ หรือวัฏภาคนิ่งที่มีคุณสมบัติต่างกัน อาจดูได้จากค่าคงตัวแมคเรย์-โนลด์ (McReynold constant) **[17]** ดังแสดงไว้ในตาราง 2.6 ซึ่งจะช่วยแยกคอลัมน์หรือวัฏภาคนิ่งที่มีคุณลักษณะคล้ายหรือใกล้เคียงออกจากกัน ยกเว้นสารในอนุกรมเดียวกัน (homolog) หรือไอโซเมอร์ ซึ่งใช้ค่าคงตัวแมคเรย์โนลด์แยกได้ไม่ดีนักเนื่องจากสารดังกล่าวมีการเคลื่อนที่ในคอลัมน์หนึ่งๆ คล้ายคลึงกัน

$$\Delta I = ax'+by'+cz'+du'+es'$$

โดยที่ ΔI = McReynolds constant

x' = benzene y' = *n*-butanol

z' = 2-pentanone u' = nitropropane

s' = pyridine a, b, c, d และ e = ค่าสัมประสิทธิ์ (coefficients)

ตารางที่ 2.6 ค่าคงตัวแมคเรย์โนลด์ (McReynold constant) สำหรับวัฏภาคนิ่งที่ใช้กันทั่วไป

Phase	McReynolds Constants				
	x'	y'	z'	u'	s'
Apiezon L	32	88	15	32	42
Carbowax 20M	322	536	368	572	510
DC 200	16	57	45	66	43
Dexsil 400	72	108	118	166	123
Dinonyl phthalate	83	183	147	231	159
FFAP	340	580	397	602	627
OV-1	16	55	44	65	42
OV-17	119	158	162	243	202
OV-225	228	369	338	492	386
OV-1701	67	170	153	228	171
SE-30 (GC grade)	15	53	44	64	41
SE-54	33	72	66	99	67
Silar 5 CP	319	495	446	637	531
Silar 10 CP	520	757	660	942	800
SP-1000	332	555	393	583	546
SP-2100	17	57	45	67	43
SP-2250	119	158	162	243	202
SP-2340	520	757	659	942	800

2.3 ทฤษฎีการแยกสารของแก๊สโครมาโตกราฟี [5,18,19,20]

การที่สารผสมสามารถแยกออกจากกันในโครมาโตกราฟีได้นั้น เนื่องด้วยโมเลกุลสารเหล่านั้นเคลื่อนที่ด้วยความเร็วที่แตกต่างกัน ดังนั้นความรู้และความเข้าใจถึงกลไกลการเคลื่อนที่ของสาร หรือสาเหตุของการเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไม่เท่ากัน จะช่วยให้เข้าใจโครมาโตกราฟีได้ดีขึ้น ในโซนหนึ่งๆของโครมาโตกราฟี เมื่อสังเกตจะพบลักษณะการเคลื่อนที่ของสารที่เคลื่อนที่อย่างสม่ำเสมอด้วยความเร็วเป็นอัตราส่วนคงที่ต่อตัวชะหรือวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) แต่ถ้าสังเกตในระดับโมเลกุลจะพบว่าการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเหล่านั้นแตกต่างไปจากลักษณะที่ปรากฏ คือโมเลกุลแต่ละโมเลกุลจะเคลื่อนที่อย่างไร้ระเบียบและเคลื่อนที่ไปทุกทิศทางอย่างอิสระต่อกัน ในขณะหนึ่งบางโมเลกุลจะถูกดูดซับด้วยสารดูดซับหรือแทรกตัวเข้าไปในวัฏภาคนิ่ง (stationary phase) โมเลกุลนั้นจะหยุดเคลื่อนที่ชั่วขณะโมเลกุลอื่นที่ไม่ถูกดูดซับ หรือหลุดจากการถูกดูดซับไว้จะเคลื่อนที่ไปพร้อมกับวัฏภาคเคลื่อนที่และเคลื่อนที่ล้ำหน้าไป โมเลกุลที่เคลื่อนที่ล้ำหน้าเหล่านี้เมื่อไปพบกับสารดูดซับหรือวัฏภาคนิ่งใหม่ก็จะถูกดูดซับไว้ หรือแทรกตัวเข้าไปในวัฏภาคนิ่ง และหยุดเคลื่อนที่จนกว่าจะถูกชะหลุดออกมาอยู่ในวัฏภาคเคลื่อนที่จึงจะเริ่มเคลื่อนที่ใหม่ได้ โมเลกุลที่ถูกดูดซับหรือแทรกตัวอยู่ในวัฏภาคนิ่งตอนแรกนั้น เมื่อถูกชะหลุดก็จะเคลื่อนที่ไปตามวัฏภาคเคลื่อนที่และแซงล้ำหน้าโมเลกุลที่เคยแซงหน้ามา แต่เมื่อไปพบสารดูดซับหรือวัฏภาคนิ่งตัวใหม่อีกก็จะถูกดูดซับไว้ และหยุดเคลื่อนที่ ซึ่งปรากฏการณ์การเคลื่อนที่และหยุดการเคลื่อนที่นี้จะเกิดซ้ำๆ ตลอด ขณะที่โมเลกุลของสารยังคงอยู่ภายในคอลัมน์หรืออยู่ในโครมาโตกราฟีอื่นๆ ดังนั้นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลหนึ่งๆ ในโครมาโตกราฟีจะเกิดการเคลื่อนที่และหยุดสลับกันไป โดยส่วนหนึ่งของสารจะเคลื่อนที่พร้อมกับวัฏภาคเคลื่อนที่ ในขณะที่อีกส่วนจะหยุดอยู่ในวัฏภาคนิ่งสลับกันไปอย่างต่อเนื่อง ทำให้มองเห็นลักษณะภายนอกคล้ายกับว่าสารทั้งหมดเคลื่อนที่ไปพร้อมกันด้วยความเร็วสม่ำเสมอ สารหนึ่งๆ จะใช้เวลาในวัฏภาคนิ่ง (ไม่เคลื่อนที่) และใช้เวลาในวัฏภาคเคลื่อนที่ (เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเท่ากับวัฏภาคเคลื่อนที่) แตกต่างกัน และเป็นสาเหตุที่สารต่างชนิดกัน จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไม่เท่ากัน ด้วยเหตุที่โมเลกุลทั้งหลายเคลื่อนที่อย่างไม่มีระเบียบและเคลื่อนที่ไปในทุกทิศทางทำให้เกิดการแพร่กระจายตัวของโซน (กลุ่มสาร) พร้อมๆ กับการเคลื่อนที่ของโซน

ถ้ากำหนดให้ t_S เป็นเวลาที่โมเลกุลถูกดูดซับหรือเวลาที่โมเลกุลอยู่ในวัฏภาคนิ่ง

t_M เป็นเวลาที่โมเลกุลอยู่ในวัฏภาคเคลื่อนที่ หรือเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง

F เป็นอัตราการไหลของวัฏภาคเคลื่อนที่

ด้วยเหตุที่โมเลกุลหนึ่งๆ จะหมุนเวียนซ้ำๆ ระหว่างวัฏภาคเคลื่อนที่และวักภาคนิ่งสลับกันไปโดยใช้เวลา t_S เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเป็น 0 และใช้เวลา t_M เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเป็น F

จะได้ ระยะทางที่โมเลกุลหนึ่งๆเคลื่อนที่ไป $= t_M \times F$ (2.1)

ในขณะที่วัฏภาคเคลื่อนที่จะเคลื่อนที่ไป $= (t_M + t_S) \times F$ (2.2)

โดยคำจำกัดความ

$$R_f = \frac{\text{ปริมาณสารในวัฏภาคเคลื่อนที่}}{\text{ปริมาณสารในคอลัมน์}} \quad (2.3)$$

$$R_f = \frac{t_M \times F}{(t_M + t_S) \times F} \quad (2.4)$$

หรือ

$$R_f = \frac{1}{1+k} \quad (2.5)$$

โดย

$$k = \frac{t_S}{t_M} \quad (2.6)$$

สมการ (2.6) แสดงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในโครมาโตกราฟีจากพื้นฐานทางจลศาสตร์ ถ้าพิจารณาทางอุณหพลศาสตร์จะช่วยให้เห็นภาพอีกมุมหนึ่ง โดยอุณหพลศาสตร์จะพิจารณาถึงสมดุลยภาพของโมเลกุลทั้งหมดในโซนๆหนึ่ง โมเลกุลบางส่วนจะอยู่ในวัฏภาคนิ่ง และบางส่วนจะอยู่ในวัฏภาคเคลื่อนที่ในสภาวะสมดุล หรือเกือบจะสมดุลตลอดเวลา การทำโครมาโตกราฟีโดยใช้คอลัมน์เป็นตัวแยกสารจะใช้ระยะทางเป็นตัวกำหนดนั่นคือ สารทุกตัวจะต้องถูกชะออกจากคอลัมน์ ดังนั้นเมื่อกำหนดให้

F_1, F_2 = อัตราการไหลของสารตัวอย่างและสารวัฏภาคเคลื่อนที่

L_1, L_2 = ระยะทางที่สารและวัฏภาคเคลื่อนที่ที่เคลื่อนที่ไปในเวลา t

จะได้

$$L_1 = t \times F_1 \quad (2.7)$$

$$L_2 = t \times F_2 \quad (2.8)$$

โดย R_f = ระยะทางที่สารเคลื่อนที่ไป / ระยะทางที่วักภาคเคลื่อนที่เคลื่อนที่ไป (2.9)

$$R_f = L_1 / L_2 \quad (2.10)$$

แทนค่าสมการ (2.7) และ (2.8) ลงในสมการ (2.10)

$$R_f = F_1 / F_2 \quad (2.11)$$

และ

$$F_1 = R_f \times F_2 \quad (2.12)$$

นั่นคือสารเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วเป็น R_f เท่าของวัฏภาคเคลื่อนที่ และถ้าสารทั้งสาร และวัฏภาคเคลื่อนที่ต้องเคลื่อนที่เป็นระยะทาง L จะได้ว่า

วัฏภาคเคลื่อนที่ $L = F_2 \times t_M$ (2.13)

สารตัวอย่าง $L = F_1 \times t_R$ (2.14)

แทนค่าสมการ (2.12) ลงในสมการ (2.14) จะได้ว่า

$$L = R_f \times F_2 \times t_R \quad (2.15)$$

นำสมการ(2.13) หารด้วยสมการ (2.15) จะได้

$$R_f = t_M / t_R \quad (2.16)$$

ถ้าพิจารณาในทางสมดุลยภาพทางอุณหพลศาสตร์ จะพิจารณาถึงสมดุลยภาพของโมเลกุลทั้งหมดในโซน ๆ หนึ่ง ซึ่งโมเลกุลบางส่วนจะอยู่ในวัฏภาคนิ่งและบางส่วนอยู่ในวัฏภาคเคลื่อนที่ในสภาวะสมดุลหรือเกือบสมดุลตลอดเวลา

ถ้าให้ C_S = ความเข้มข้นของสารในวัฏภาคนิ่ง

C_M = ความเข้มข้นของสารในวัฏภาคเคลื่อนที่

V_S = ปริมาตรของวัฏภาคนิ่ง

V_M = ปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่

จะได้ ปริมาณสารในวัฏภาคนิ่ง = $C_S \times V_S$

ปริมาณสารในวัฏภาคเคลื่อนที่ = $C_M \times V_M$

ในกรณีที่เป็น Adsorption chromatography เปลี่ยน V_S เป็น A_S (พื้นที่ผิวของสารดูดซับ)

ปริมาณสารในโซน = $C_S \times A_S$ จะได้

$$R_f = \frac{C_M \times V_M}{(C_M \times V_M) + (C_S \times V_S)} \quad (2.17)$$

$$R_f = \frac{V_M}{V_M + KV_S} \quad (2.18)$$

หรือ

$$R_f = \frac{1}{1 + \left(\frac{K}{\beta}\right)} \quad (2.19)$$

โดย K = สัมประสิทธิ์การแบ่งละลาย (Partition coefficient) มีค่า C_S / C_M

β = อัตราส่วนปริมาตรวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรวัฏภาคนิ่ง

โดย K เป็นสัมประสิทธิ์การแบ่งละลาย (Partition coefficient) มีค่า C_S / C_M ในกรณีที่ต้องการความละเอียดและแม่นยำสูง K จะเป็นแอคทิวิตี (Activity) แทนความเข้มข้นแต่ในสารละลายเจือจางมากๆ ความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นและแอคทิวิตีนั้นน้อยมาก การใช้ความเข้มข้นจะให้ค่าผิดพลาดไม่มาก

สมการ (2.19) นี้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่า R_f กับค่า K คือองค์ประกอบใดๆ ที่ทำให้ค่า K นี้เปลี่ยนไปจะมีผลต่อค่า R_f ในทิศทางตรงข้าม ถ้า K มีค่ามาก R_f จะมีค่าน้อยเช่นกัน อุณหภูมิจะมีผลต่อค่า K โดยส่วนใหญ่การถ่ายเทมวลจากวัฏภาคเคลื่อนที่เข้าสู่วัฏภาคนิ่งจะเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic process) และในทางตรงข้าม การถ่ายเทมวลจากวัฏภาคนิ่งออกมายังวัฏภาคเคลื่อนที่จะเป็นกระบวนการดูดกลืนความร้อน (Endothermic process) ดังนั้น การเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้สูงขึ้น ระบบจะดูดกลืนความร้อนพร้อมกับถ่ายเทมวลจากวัฏภาคนิ่งมาสู่วัฏภาคเคลื่อนที่มากขึ้น (ค่า K จะลดลงและค่า R_f จะสูงขึ้น) การเคลื่อนที่ของโมเลกุลในโครมาโตกราฟีจะเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น

การวิเคราะห์อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่า K ในเชิงปริมาณนั้น จะต้องใช้สมการทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) เข้าช่วย โดยอนุโลมให้ค่า K เป็นค่าคงที่ของสมดุล (Equilibrium constant) เพราะการถ่ายเทมวลระหว่างผิวของวัฏภาคนิ่ง และวัฏภาคเคลื่อนที่เกิดได้รวดเร็ว และจะอยู่ในสภาวะสมดุลหรือเกือบสมดุลตลอดเวลานั่นคือ

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \tag{2.20}$$

หรือ

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} \tag{2.21}$$

$$K = e^{-\left(\Delta H^0 - T\Delta S^0\right)/RT} \tag{2.22}$$

ΔG^0 = พลังงานอิสระมาตรฐานของการละลาย

ΔH^0 = เอนทัลปีมาตรฐานของการละลาย (Enthalpy of solution)

ΔS^0 = เอนทัลปีมาตรฐานของการละลาย (Entholpy of solution)

T = อุณหภูมิ (Kelvin)

R = ค่าคงตัวของแก๊ส (Gas constant)

K = ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant)

พิจารณาค่า K จากสมการ (2.19) โดยแทนค่า R_f จากสมการ (2.16) ลงในสมการ (2.19) จะได้

$$\left(\frac{K}{\beta}\right) = \left(\frac{t_R}{t_M}\right) - 1 \tag{2.23}$$

$$\left(\frac{K}{\beta}\right) = \left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = k \tag{2.24}$$

ใส่ ln ทั้งสองข้างในสมการ (2.24) จะได้

$$\ln K - \ln\beta = \ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) \quad (2.25)$$

$$\ln K = \ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) + \ln\beta \quad (2.26)$$

เมื่อแทนค่า $\ln K$ จากสมการ (2.26) ลงในสมการ (2.20) จะได้

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = \frac{-\Delta G^0}{RT} - \ln\beta \quad (2.27)$$

หรือ

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = \frac{-\Delta\mu^0}{RT} - \ln\beta \quad (2.28)$$

เมื่อ ΔG^0 = พลังงานอิสระมาตรฐานของการละลาย

$\Delta\mu^0$ = ความต่างศักย์เคมีมาตรฐาน

ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานอิสระของการละลายหรือความต่างศักย์เคมีมาตรฐานเอนทัลปีและเอนโทรปี เป็นไปตามสมการ

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.29)$$

$$\Delta\mu^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.30)$$

สำหรับสารนอร์มัลพาราฟิน ความสัมพันธของค่าความต่างศักย์เคมีสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\Delta\mu^0 = \Delta\mu_0 + z\delta\mu \quad (2.31)$$

เมื่อ z = จำนวนคาร์บอน

$\Delta\mu^0$ = ความต่างศักย์เคมีมาตรฐานของสารตัวอย่างที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็น n

$\Delta\mu_0$ = ความต่างศักย์เคมีมาตรฐานของสารตัวอย่างที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็น 0

$\delta\mu$ = ศักย์เคมีที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยเมทิลีน (one methylene unit)

เมื่อแทนค่าในสมการ (2.30)ลงในสมการ (2.31) จะได้

$$\Delta\mu_z^0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 + z\delta H - zT\delta S \quad (2.32)$$

หรือ

$$\Delta\mu_z^0 = (\Delta H_0 + z\delta H) - (T\Delta S_0 + zT\delta S) \quad (2.33)$$

แทนค่าสมการ (2.33) ลงในสมการ (2.28) จะได้

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = -\frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{z\delta H}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} + \frac{z\delta S}{R} - \ln\beta \quad (2.34)$$

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = \frac{\Delta S_0}{R} - \ln\beta + \frac{z\delta S}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{z\delta H}{RT} \quad (2.35)$$

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} \quad (2.36)$$

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

ΔH_0 มักมีค่าเป็นลบ (ตามที่กล่าวมาข้างต้นว่าการถ่ายเทมวลจากวัฏภาคเคลื่อนที่เข้าสู่วัฏภาคนิ่งเป็นกระบวนการคายความร้อน) โดยทั่วไป ΔH_0 จะมีค่าระหว่าง 0 ถึง -20 กิโลแคลอรี/โมล แต่บางครั้ง ΔH_0 อาจมีค่าเป็นบวกได้เช่นกัน ผลของอุณหภูมิจะเห็นได้ชัดในแก๊สโครมาโตกราฟี และโครมาโตกราฟีแบบเอชพีแอลซี นอกจากอุณหภูมิแล้วความดันก็มีอิทธิพลต่อค่า K เช่นกัน แต่อิทธิพลของความดันนั้นค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับอิทธิพลของอุณหภูมิ

ทั้งอุณหภูมิและความดันนั้นเป็นองค์ประกอบทางกายภาพที่มีผลต่อค่า K และ R_f ส่วนองค์ประกอบทางเคมีที่มีผลต่อค่า K และ R_f ได้แก่ โมเลกุลของสารที่ต้องการแยกวัฏภาคนิ่งและวัฏภาคเคลื่อนที่เป็นต้น ถ้าโมเลกุลของสารที่จะแยกและวัฏภาคนิ่งมีสภาพขั้ว (polarity) สูง มักจะมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกันสูง เมื่อชะด้วยตัวทำละลายที่มีความมีสภาพขั้วต่ำ โอกาสที่สารจะถูกชะออกมาสู่วัฏภาคเคลื่อนที่จะน้อย ค่า K จะมากและค่า R_f จะน้อย ถ้าเพิ่มสภาพขั้วของวัฏภาคเคลื่อนที่ให้สูงขึ้น สารที่ต้องการแยกจะถูกชะออกมาในวัฏภาคเคลื่อนที่มากขึ้น ค่า K จะน้อยลงและค่า R_f จะสูงขึ้น ในทางกลับกันถ้าโมเลกุลของสารที่จะแยก สารดูดซับและวัฏภาเคลื่อนที่มีสภาพขั้วต่ำ สารจะถูกชะออกมาได้มาก ค่า K จะน้อยและค่า R_f จะสูง แต่ถ้าเพิ่มสภาพขั้วของวัฏภาคเคลื่อนที่ สารจะถูกละลายออกมาน้อยลงค่า K จะสูงขึ้นและค่า R_f จะน้อยลง เป็นต้น

สมการ (2.35) หรือ (2.36) เป็นสมการที่โยงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเวลาคงค้าง หรือตัวประกอบคงค้าง กับพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งถูกนำมาใช้ทำนายการเคลื่อนที่สาร และใช้วิเคราะห์เอกลักษณ์สารได้แม่นยำ จากสมการ (2.36) หากพิจารณาให้อุณหภูมิคงที่สามารถลดรูปลงเหลือ

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = a'' + b''z \quad (2.37)$$

โดย $$a'' = a + \frac{c}{T} \quad (2.38)$$

และ $$b'' = b + \frac{d}{T} \quad (2.39)$$

a'' และ b'' ได้จากการเขียนกราฟระหว่างค่า $\ln(t_R - t_M)/t_M$ กับ z จะได้จุดตัดแกน y เป็น a'' และความชัน (slope) เป็น b'' หากเขียนกราฟระหว่าง a'' กับ $1/T$ จะได้ค่า a และ c และหากเขียนกราฟระหว่าง b'' กับ $1/T$ จะได้ค่าคงที่ b และ d

ในทำนองเดียวกันหากพิจารณาให้จำนวนคาร์บอนคงที่ สมการ (2.36) สามารถลดรูปเหลือ

$$\ln\left(\frac{t_R - t_M}{t_M}\right) = a' + \frac{b'}{T} \tag{2.40}$$

โดย

$$a' = a + bz \tag{2.41}$$

$$b' = c + dz \tag{2.42}$$

การเขียนกราฟระหว่าง a' (จุดตัดแกน y) กับ z จะได้ค่าคงที่ a และ b หากเขียนกราฟระหว่าง b' กับ z จะได้ค่าคงที่ c และ d เช่นกัน

2.4 ทฤษฎีการเคลื่อนของสารในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว [17,18]

James และ Martin **[4]** ได้ศึกษาและรายงานว่า ค่าพลังงานอิสระ (ΔG^0) ของสารในอนุกรมฟังก์ชันเดียวกัน ที่มีการเคลื่อนย้ายระหว่างวัฏภาคเคลื่อนที่และวัฏภาคนิ่ง เกิดจากผลรวมพลังงานอิสระของการละลาย (free energy of solution) ของโครงสร้างแต่ละส่วนโมเลกุล ดังสมการคือ

$$\Delta G^0 = \Delta G_0 + z\delta G \tag{2.43}$$

เมื่อ ΔG_0 = ค่าพลังงานอิสระที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์

δG = ค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหมู่เมทิลีน

z = จำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุล

โดยค่า ΔG^0 ของสารมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับ ΔH^0 (ค่าเอนทัลปีมาตรฐาน; standard enthalpy) และ ΔS^0 (ค่าเอนโทรปีมาตรฐาน; standard entropy) ตามอุณหพลศาสตร์เบื้องต้นคือ

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{2.44}$$

เมื่อแทนค่าสมการ (2.44) ในสมการ (2.43) จะได้

$$\Delta G^0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 + z\delta H - zT\delta S \quad (2.45)$$

หรือ

$$\Delta G^0 = (\Delta H_0 + z\delta H) - (T\Delta S_0 + zT\delta S) \quad (2.44)$$

และหากสมมุติให้การโอนถ่ายสารระหว่างวัฏภาคนิ่งและวัฏภาคเคลื่อนที่อยู่ในภาวะใกล้สมดุลมากๆ จึงสามารถนำสมการที่สมดุลยภาพมาใช้ได้โดยไม่ก่อให้เกิดความคลาดเคลื่อนมากนักซึ่งสมการคือ

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \quad (2.46)$$

แทนค่าสมการ (2.45) ลงในสมการ (2.46) จะได้

$$\ln K = \frac{(\Delta H_0 - T\Delta S_0) + (z\delta H - ZT\delta S)}{RT} \quad (2.47)$$

หรือ

$$\ln k = -\frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{z\delta H}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} + \frac{z\delta S}{R} - \ln\beta \quad (2.48)$$

หรือ

$$\ln k = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} \quad (2.49)$$

โดย $K = \beta k$, เมื่อ β เป็นอัตราส่วนปริมาตรของวัฏภาคเคลื่อนที่ต่อปริมาตรของวัฏภาคนิ่ง และ k คือ ตัวประกอบคงค้าง (retention factor)

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (2.50)$$

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

ดังนั้นเมื่อนำมาเชื่อมความสัมพันธ์กับสมการของ Krisnangkura และคณะ **[3]** โดยแทนค่าสมการ (2.49) และสมการ (2.45) ลงในสมการ James และ Martin (2.46) ดังนี้

$$\Delta G^0 = (-cR) - (a + \ln\beta)RT + z(-dR - bRT) \quad (2.51)$$

เมื่อค่า ΔG_0 คือ $(-cR) - (a + \ln\beta)RT$

δG คือ $(-dR - bRT)$

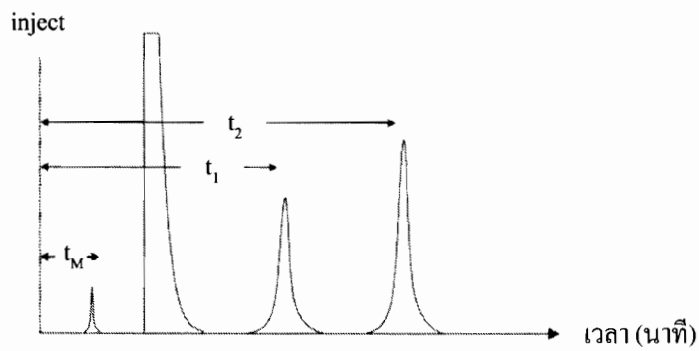
ซึ่งสมการที่ (2.48) และ (2.49) เป็นสมการที่เชื่อมโยงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาคงค้างหรือตัวประกอบคงค้างกับพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งถูกนำมาใช้ทำนายการเคลื่อนที่ของสารและใช้วิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารใน GLC ได้

2.5 การวิเคราะห์เอกลักษณ์สารด้วยแก๊สโครมาโตรกราฟี

2.5.1 การใช้ข้อมูลค่าเวลาคงค้าง (Retention Time)

การวิเคราะห์สารด้วยวิธีโครมาโตกราฟี จะทำภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊สตัวพา ความยาวคอลัมน์ และสารบรรจุในคอลัมน์คงที่นั้น สารจะถูกชะออกจากคอลัมน์ด้วยเวลา หรือปริมาตรคงที่ ดังนั้นในการวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง จำเป็นต้องวิเคราะห์สารอ้างอิง (reference sample) ที่รู้สูตรโครงสร้างแน่นอนควบคู่กันไปโดยทำภายใต้สภาวะเดียวกัน และเปรียบเทียบค่าเวลา (ปริมาตร) คงค้างของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงว่าตรงกันหรือไม่ ถ้าค่าทั้งสองต่างกัน ก็สามารถสรุปได้ว่า สารทั้งสองไม่ใช่สารชนิดเดียวกัน แต่หากค่าทั้งสองตรงกันอาจยังไม่สามารถสรุปได้ว่า สารทั้งสองเป็นสารชนิดเดียวกัน เพราะอาจจะมีสารอื่นบางตัวที่มีค่าเวลาคงค้างเท่ากันกับสารอ้างอิง ในการพิสูจน์ให้มีความแน่จึงจำเป็นใช้เครื่องมืออื่นเข้าช่วย เช่น แมสสเปกโต-มิเตอร์ (Mass spectrometer) ต่อเข้ากับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (IR Spectrophotometer) ต่อเข้ากับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ เป็นต้น

การใช้ค่าเวลาคงค้างอาจจะใช้ได้ใน 2 ลักษณะคือ ลักษณะไม่ปรับค่า (Unadjuted retention time) และปรับค่ากับเวลคงค้างของอากาศหรือเวลาคงค้างของสารไม่คงค้าง (Unretained compound) เวลาคงค้างไม่ปรับค่าเป็นเวลาที่นับตั้งแต่ฉีดสารจนถึงยอดของพีคที่สารนั้นถูกชะออกมา เวลาคงค้างไม่ปรับค่ามักไม่ค่อยใช้กัน เพราะข้อมูลไม่อาจนำไปเปรียบเทียบกับเครื่องมือและคอลัมน์ชนิดอื่น แต่ให้ความสะดวกอย่างมาก และให้ค่าการทำทวนซ้ำดีในเครื่องมือ และสภาวะการทำโครมาโตกราฟีเดียวกัน ส่วนค่าเวลาคงค้างปรับค่า เป็นค่าที่วัดจากยอดพีคของสารไม่คงค้าง หรือพีคของตัวทำละลายถึงยอดพีคของสาร (รูปที่ 2.2) ค่านี้จะลบค่าปริมาตรตาย (Dead volume) ของเครื่องมือออกแล้ว เวลาคงค้างปรับค่านี้จะเปลี่ยนตามสภาวะการทำในโครมาโตกราฟีอย่างมาก เช่น ขนาดของคอลัมน์ (เส้นผ่านศูนย์กลางและความยาว) อัตราการไหลของแก๊สตัวพา อุณหภูมิ ชนิดของสารบรรจุ และชนิดของแก๊สตัวพา เป็นต้น



รูปที่ 2.2 โครมาโตแกรมแสดงการวัดค่าเวลาคงค้างชนิดต่างๆ

จากรูป 2.2 t_M = เวลาคงค้างของอากาศหรือสารไม่คงค้าง

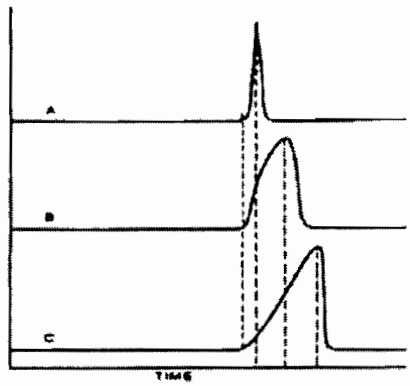
t_1 = เวลาคงค้าง (ไม่ปรับค่า) ของสารตัวที่ 1

t_2 = เวลาคงค้าง (ไม่ปรับค่า) ของสารตัวที่ 2

t_1' = เวลาคงค้าง (ปรับค่า) ของสารตัวที่ 1 = $t_1 - t_M$

t_2' = เวลาคงค้าง (ปรับค่า) ของสารตัวที่ 2 = $t_2 - t_M$

นอกจากนี้ขนาดของสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟก็มีความสำคัญ เพราะถ้าฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในปริมาณมากๆ เรียกว่าเกิด column overloaded พีคที่ตรวจวัดได้จะเปลี่ยนไปทำให้ค่าเวลาชะผิดไปดัง **รูปที่ 2.3** เมื่อปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นควรลดขนาดของสารตัวอย่างลงให้พอเหมาะโดยทำการเจือจางสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.3 แสดงผลกระทบจากการใช้ขนาดของสารตัวอย่างต่อค่าเวลาชะ

A เมื่อคอลัมน์ไม่ overloaded

B เมื่อคอลัมน์มี overloaded เล็กน้อย

C เมื่อคอลัมน์มี overloaded มาก

2.5.2 การใช้ค่าลอกาลิทึมเวลาคงค้าง

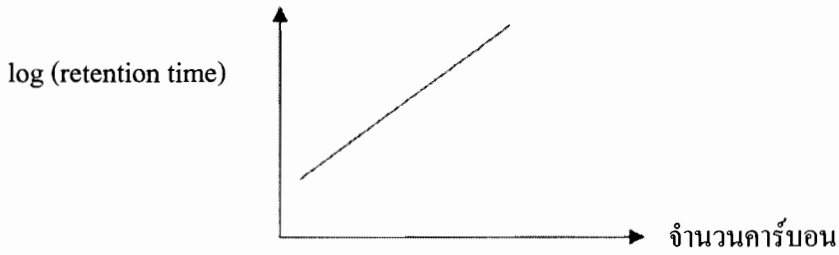
การพิสูจน์เอกลักษณ์สารในอนุกรมเดียวกัน (Homologous series) สามารถใช้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า log (เวลาคงค้าง) กับจำนวนคาร์บอนของสารอนุกรมเดียวกัน เขียนเป็นสมการได้คือ

$$\text{Log}\,(t_R') = a + bN \qquad (2.52)$$

โดย N = จำนวนคาร์บอน

a และ b = ค่าคงตัว

หรืออาจเขียนเป็นกราฟได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างจำนวนคาร์บอนกับค่า log (เวลาคงค้าง) ของสารในอนุกรมเดียวกัน

2.5.3 การใช้ค่าคงค้างสัมพัทธ์ (Relative retention; α)

ค่าคงค้างสัมพัทธ์นี้ไม่มีหน่วยหาได้จากเวลาคงค้างหรือปริมาตรคงค้างของสารหารด้วยเวลาคงค้างหรือปริมาตรคงค้างของสารอ้างอิงที่ผสมลงไปในตัวอย่างถ้าให้สารตัวที่หนึ่งเป็นสารอ้างอิงที่เติมลงไปค่าคงค้างสัมพันธ์จะได้

$$\alpha = \frac{t_2'}{t_1'} \tag{2.53}$$

ค่าคงค้างสัมพัทธ์นี้เป็นค่าที่แนะนำให้ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเพราะค่านี้แปรตามสภาวะการทำโครมาโตกราฟีเพียงสองตัวคือ อุณหภูมิของคอลัมน์ และวัฏภาคนิ่ง

2.5.4 ดัชนีคงค้าง (Retention Index; *I*)

การพิสูจน์เอกลักษณ์สารสามารถทำให้แน่ชัดยิ่งขึ้นโดยใช้ค่าดัชนีคงค้างของโกแวทซ์ (Kovats) **[21]** ซึ่งมีสูตรการคำนวณดังนี้คือ

$$I = 100N + 100\frac{\log\left(t_R'\right)_X - \log\left(t_R'\right)_N}{\log\left(t_R'\right)_{N+1} - \log\left(t_R'\right)_N} \tag{2.54}$$

โดย $\left(t_R'\right)_X$ เป็นเวลาคงค้างของสาร x ที่จะวิเคราะห์เอกลักษณ์

$\left(t_R'\right)_N$ และ $\left(t_R'\right)_{N+1}$ เป็นเวลาคงค้างของนอร์มัลพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอนเป็น N และ N+1

N เป็นจำนวนคาร์บอนของนอร์มัลพาราฟินที่ใช้อ้างอิง

ดัชนีคงค้างนี้อาจจะเรียกอีกชื่อหนึ่งคือ ดัชนีโกแวทซ์ วิธีนี้คล้ายคลึงกับการใช้ค่า log (เวลาคงค้าง) และหาค่าโดยวิธีการสร้างกราฟมาตรฐานได้เช่นกัน แต่จะต่างกันเล็กน้อยคือ ดัชนีคงค้างจะใช้นอร์มัลพาราฟินเป็นสารอ้างอิง ค่าที่ได้จะเป็นจำนวนคาร์บอนเทียบเท่ากับนอร์มัลพาราฟินหากการวิเคราะห์

สารกระทำบนคอลัมน์สองชนิดที่มีความเป็นขั้วต่างกันผลต่างของดัชนีคงค้าง (ΔI) จะบ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างหรือหมู่ฟังก์ชันของสารได้

$$\Delta I = I_{\text{polar}} - I_{\text{non-polar}} \tag{2.55}$$

โดย ΔI เป็นความแตกต่างของดัชนีคงค้างของสารบนคอลัมน์ที่มีขั้ว กับคอลัมน์ที่ไม่มีขั้ว แล้วเปิดตารางเทียบซึ่งเวอห์ลีและโกแวทซ์รวบรวมค่า ΔI ของสารประกอบอินทรีย์มากชนิดด้วยกัน หรือการเขียนกราฟระหว่างค่า log (เวลาคงค้าง) กับจำนวนคาร์บอนจากสองคอลัมน์ที่มีสารบรรจุที่มีความเป็นขั้วต่างกัน จะให้กราฟเส้นตรงเช่นกัน ความชันของกราฟจะบ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของสารในอนุกรมนั้น ๆ ซึ่งวิธีนี้ไม่ค่อยเป็นที่นิยมกันมาก เพราะหมู่ฟังก์ชันของสารหาโดยวิธีการทางเคมีหรือวิธีอื่นๆจะให้ผลที่แน่ชัดกว่า

2.5.5 ความยาวโซ่คาร์บอนเทียบเท่า (Equivalent Chain Length; ECL)

การดัดแปลงค่าดัชนีคงค้างมาใช้วิเคราะห์เอกลักษณ์กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ นับเป็นตัวอย่างที่ดีและใช้กันแพร่หลายในเคมีลิปิด Miwa และคณะ **[22]** และ Woodford และ vanGent **[23]** ได้เสนอการใช้กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์เป็นสารอ้างอิงแทนนอร์มัลพาราฟินในการวิเคราะห์กรดไขมันเมทิลเอส-เทอร์ ดัชนีคงค้างเปลี่ยนเป็นจำนวนคาร์บอน (carbon number) หรือความยาวโซ่คาร์บอนเทียบเท่า (ECL) เนื่องจากจำนวนคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้ มักจะมีค่าจุดทศนิยมซึ่งแย้งกับความรู้สึกทั่วไปว่าจำนวนคาร์บอนควรเป็นจำนวนเต็ม ดังนั้นปัจจุบันจึงใช้ค่า ECL กันแพร่หลายมากกว่า การหาค่า ECL กระทำลักษณะเดียวกันกับการหาค่าดัชนีคงค้าง เพียงแต่เปลี่ยนสารอ้างอิงเป็นกรดไขมันเมทิลเอส-เทอร์แทนนอร์มัลพาราฟิน การใช้กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์เป็นสารอ้างอิงทำได้สะดวก เนื่องจากกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอน 14, 16 และ 18 อะตอมจะพบทั่วไปในน้ำมันพืชหรือไขสัตว์และสามารถใช้เป็นสารอ้างอิงได้กราฟมาตรฐานสร้างโดยการเขียนกราฟระหว่าง $\log\left(t_R{}'\right)$ กับจำนวนคาร์บอนของกรดไขมัน และค่า ECL อ่านจากเส้นกราฟโดยตรงหรืออาจจะคำนวณตามสมการ (2.56) คือ

$$ECL = N + 2\frac{\log\left(t_R{}'\right)_X - \log\left(t_R{}'\right)_Z}{\log\left(t_R{}'\right)_{Z+2} - \log\left(t_R{}'\right)_Z} \tag{2.56}$$

โดย $\left(t_R{}'\right)_X$ เป็นเวลาคงค้างปรับค่าของสารตัวอย่าง

$\left(t_R{}'\right)_Z$ และ $\left(t_R{}'\right)_{Z+2}$ เป็นเวลาคงค้างปรับค่าของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์อ้างอิงที่มีจำนวนคาร์บอนเป็น Z และ Z+2 อะตอม ตามลำดับ

2.6 ลิปิด (Lipids)

ลิปิด (lipids) เป็นชีวโมเลกุลที่มีอยู่ในสิ่งมีชีวิตทุกระดับ โครงสร้างทางเคมีของลิปิดมีหลากหลาย แต่มีสิ่งที่เหมือนกัน คือมีส่วนของโครงสร้างที่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว (non-polar) ซึ่งแสดงคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) และมีผลทำให้สามารถละลายได้ดี ในตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) ลิปิดบางชนิดประกอบด้วยส่วนที่มีขั้ว (polar) ที่มีประจุหรือไม่มีประจุอยู่ในโครงสร้างทำให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ (hydrophilicity) ลิปิดที่มีคุณสมบัติสองอย่างนี้อยู่ด้วยกันจะเป็น Amphipathic molecule หรือ แอมพิไฟล์ (Amphiphiles) ลิปิดกลุ่มนี้สามารถทำหน้าที่เป็นตัวกลาง ทำให้ลิปิดที่ไม่ชอบน้ำสามารถกระจายตัวอยู่ในน้ำได้ ตัวอย่างของลิปิดกลุ่มนี้ได้แก่ ฟอสโฟกลีเซอไรด์ (phosphoglyceride) สฟิงโกลิปิด (sphingolipid) เป็นต้น ลิปิดบางชนิดมีส่วนของโมเลกุลที่ไม่มีขั้วเป็นชนิดสายตรง เช่น กลีเซอไรด์ (glycerides) เทอร์ปีนอยด์ (terpenoid) หรือเป็นวงแหวน เช่น สเตอรอยด์ (steroid) ลิปิดเหล่านี้จะมีคุณสมบัติเป็นกลาง (neutral lipids) มีความไม่ชอบน้ำสูงและมักจะรวมตัวกันเอง หน้าที่ของลิปิดได้แก่ เป็นแหล่งสะสมพลังงาน เป็นโครงสร้างของเยื่อเซลล์ และทำหน้าที่เฉพาะอื่นๆ ที่จำเป็นต่อการมีชีวิต **[24]**

2.6.1 การจำแนกชนิดของลิปิด [25]

ปัจจุบันมีการจำแนกลิปิดออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ดังนี้

2.6.1.1 ลิปิดธรรมดา (Simple lipids)

เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ซึ่งแบ่งเป็นกลุ่มย่อยๆ ได้แก่

- ไขมัน (fats) เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอล ไขมันที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องเรียกว่า น้ำมัน (oils)
- ไข (waxs) เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันกับโมโนไฮดริกแอลกอฮอล์ (monohydric alcohol) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

2.6.1.2 ลิปิดเชิงประกอบ (Compound lipids)

เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์ และมีสารอื่นรวมอยู่ด้วย ได้แก่

- ฟอสโฟลิปิด (phospholipids) เป็นกลุ่มของลิปิดที่โมเลกุลประกอบด้วย กรดฟอสฟอริค กรดไขมันแอลกอฮอล์ เบสที่มีไนโตรเจน (nitrogen containing bases) และอาจมีสารประกอบอื่นๆ ตัวอย่างของฟอสโฟลิปิด เช่น กลีเซอโรฟอสโฟลิปิด มีแอลกอฮอล์ในโมเลกุลเป็นกลีเซอรอลส่วนสฟิงโกฟอสโฟลิปิด มีแอลกอฮอล์ในโมเลกุลเป็นสฟิงโกซีน เป็นต้น
- ไกลโคลิปิด (glycolipids) หรือ เซเรโบไซด์ (cerebrosides) เป็นกลุ่มของลิปิดที่โมเลกุลประกอบด้วย กรดไขมัน คาร์โบไฮเดรต เบสที่มีไนโตรเจน แต่ไม่มีกรดฟอสฟอริค
- สารประกอบลิปิดอื่นๆ ได้แก่ ไลโปโปรตีน ซัลโฟลิปิด และ อะมิโนลิปิด เป็นต้น

2.6.1.3 อนุพันธ์ลิปิด (Derived lipids)

เป็นสารประกอบที่ได้จากการไฮโดรลิซีสของลิปิด 2 กลุ่มแรก ได้แก่ กรดไขมัน กลีเซอรอล โมโน-กลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ สเตอรอยด์ คลอเรสเตอรอล วิตามินที่ละลายได้ในไขมัน แคโรทีนอยด์ พรอสตาแกลนดิน เทอร์ปีน ควีโนน และคีโตนบอดีส์ (ketones bodies) **[26]**

2.6.2 กรดไขมัน (Fatty acid)

ในธรรมชาติกรดไขมันเกิดขึ้นในรูปที่เป็นองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์อยู่ในไขมัน และ น้ำมันที่พบในรูปของกรดไขมันอิสระ จำนวนคาร์บอนในโมเลกุลของกรดไขมันเป็นเลขคู่เสมอเพราะการสังเคราะห์กรดไขมันมีสารเริ่มต้นเป็นหมู่อะเซทิล ซึ่งมีคาร์บอน 2 อะตอมมาต่อกันเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น พันธะในโมเลกุลของกรดไขมันมีทั้งที่เป็นพันธะเดี่ยว และพันธะคู่ กรดไขมันที่มีพันธะเดี่ยวทั้งหมดเรียกว่ากรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acids) ส่วนกรดไขมันที่มีพันธะคู่ 1 พันธะหรือมากกว่าเรียกว่า กรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acids) กรดไขมันที่พบในอาหารจะมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 4-24 อะตอม ส่วนที่พบมากในร่างกายมีจำนวนคาร์บอน 16-20 อะตอม

2.6.2.1 กรดไขมันชนิดอิ่มตัว (Saturated fatty acid)

กรดไขมันอิ่มตัวมีสูตรทั่วๆไปคือ $C_nH_{2n}O_2$ เป็นกรดไขมันที่พันธะของคาร์บอนในโมเลกุลไม่สามารถรับไฮโดรเจนได้อีก กรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ได้แก่ กรดอะซิติค (มีคาร์บอน 2 อะตอม) และกรดบิวทิริค (มีคาร์บอน 4 อะตอม) เป็นกรดไขมันที่ละลายได้ดีในน้ำ กรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 6-10 อะตอม ละลายน้ำได้เพียงเล็กน้อย ส่วนกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 12 อะตอมขึ้นไปไม่ละลายน้ำ กรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนต่ำกว่า 10 อะตอม จะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ส่วนกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 อะตอมขึ้นไปจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง

2.6.2.2 กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid)

กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยๆ ตามจำนวนพันธะคู่ได้ดังนี้

ก) กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มี 1 พันธะคู่ (monosaturated fatty acids) เป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ในโมเลกุลเพียง 1 พันธะ มีสูตรทั่วๆไปคือ $C_nH_{2n-1}COOH$ ตัวอย่างเช่น กรดโอเลอิค (oleic acid ; $CH_3(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7COOH$) พบในน้ำมันมะกอก กรดปาล์มิโตเลอิค (palmitoleic acid ; $CH_3(CH_2)_5CH=CH-(CH_2)_7COOH$) พบในน้ำมันปลาซาร์ดีน

ข) กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะ (polysaturated fatty acids) เป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ในโมเลกุลมากกว่า 1 พันธะ

- กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 2 พันธะ มีสูตรทั่วๆไปคือ $C_nH_{2n-3}COOH$ ได้แก่ กรดลิโนเลอิค (linoleic acid) มีคาร์บอนในโมเลกุล 18 อะตอม มีพันธะคู่อยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 9 และ 12 มีสูตรดังนี้

$$CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

กรดลิโนเลอิคพบมากในน้ำมันพืช เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันงา น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันข้าวโพด น้ำมันเมล็ดฝ้าย และน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน เป็นต้น

- กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 3 พันธะ มีสูตรทั่วๆไปคือ $C_nH_{2n-5}COOH$ ได้แก่ กรดลิโนเลนิค (linolenic acid) มีคาร์บอนในโมเลกุล 18 อะตอม มีพันธะคู่อยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 9, 12 และ 15 มีสูตรดังนี้

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

กรดลิโนเลนิคพบมากในน้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันลินสีด (linseed oil) น้ำมันตับปลา และน้ำมันจากปลาทะเลต่างๆ

- กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 4 พันธะ มีสูตรทั่วๆไปคือ $C_nH_{2n-7}COOH$ ได้แก่ กรดอะราคิโดนิค (arachidonic acid) มีคาร์บอนในโมเลกุล 20 อะตอม มีพันธะคู่อยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 5, 8, 11 และ 14 มีสูตรดังนี้

$$CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}(CH{=}CH\text{-}CH_2)_4\text{-}(CH_2)_2\text{-}COOH$$

กรดอะราคิโดนิคพบเป็นจำนวนน้อยในน้ำมันถั่วลิสง แต่พบมากในน้ำมันตับปลา และน้ำมันจากปลาทะเลต่างๆ นอกจากนี้ยังพบในไขสัตว์ และอะดรีนัล ฟอสฟาไทด์

ตัวอย่างกรดไขมันประเภทไม่อิ่มตัวได้แก่

กรดอีรูซิค (erucic acid ; 13-docosenoic acid) พบในน้ำมันเรพสีด

สูตรโครงสร้าง $CH_3\text{-}(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}\text{-}COOH$

กรดอีลีโอสเตียริค (eleostearic acid ; 9,11,13-octadecatrienoic acid) พบในน้ำมันมะเยา

สูตรโครงสร้าง $CH_3\text{-}(CH_2)_3CH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH(CH_2)_7\text{-}COOH$

2.6.3 กรดไฮดรอกซี (hydroxy fatty acids)

เป็นกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีหมู่ไฮดรอกซีเกาะอยู่ที่สายอัลคิล (alkyl chain) เป็นส่วนประกอบที่พบอยู่ในประสาทส่วนกลาง ตัวอย่างเช่น กรดซีรีโบรนิค (cerebronic acid) และมีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีหมู่ไฮดรอกซี ได้แก่ กรดไรซิโนเลอิค (ricinoleic acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันที่พบมากในน้ำมันละหุ่ง (castor oil) ตัวอย่างกรดไขมันไฮดรอกซี ได้แก่

กรดซีเรโบรนิค (cerebronic acid) มีสูตรโครงสร้างดังนี้

$$CH_3\text{-}(CH_2)_{21}\text{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H\text{-}COOH$$

กรดไรซิโนเลอิค (ricinoleic acid) มีสูตรโครงสร้างดังนี้

$$CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

2.6.4 ไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

แอลกฮอล์ที่พบเป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของลิปิดมีหลายชนิด ได้แก่ กลีเซอรอล คลอเรสเตอรอล และแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักสูง เช่น เซทิลแอลกอฮอล์ (cetyl alcohol ; $C_{16}H_{33}OH$) และไมริซิล-แอลกอฮอล์ (myricyl alcohols ; $C_{30}H_{61}OH$) ซึ่งเป็นส่วนประกอบโมเลกุลของแวกซ์

ไขมันแอลกฮอล์ที่เกิดในธรรมชาติมีทั้งในรูปอิสระ และรูปไข (เอสเทอร์ของกรดไขมัน) จะมีอยู่เป็นปริมาณมากในน้ำมันจากสัตว์ทะเลเท่านั้น ในไขมันจากพืชและสัตว์บกจะมีอยู่น้อย

แอลกอฮอล์ชนิดมีพันธะคู่ที่เป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของลิปิดมักพบเป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของรงควัตถุ (pigment) เช่น ไฟติลแอลกอฮอล์ (phytyl alcohol) ของคลอโรฟิลล์ และไลโคฟีลล์ ($C_{40}H_{56}O_2$) เป็นต้น

2.6.5 ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon)

ในไขมันและน้ำมันจะมีไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวปนอยู่ประมาณ 0.1-1.0 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะรวมอยู่กับสเตอรอลในส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยากับด่าง (ununsaponifiable matter) ไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณมากที่สุด คือสควอลีน (squalene; $C_{30}H_{30}$) พบครั้งแรกในน้ำมันตับปลาฉลาม จัดเป็นสารไม่มีสีและเป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ในโมเลกุล 6 พันธะ มีสูตรโครงสร้างดังนี้

$$(CH_3)_2C{=}(CHCH_2CH_2\text{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=})_2\,CHCH_2CH_2CH{=}(\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}CH_2CH_2\,CH)_2{=}C(CH_3)_2$$

สควอลีนพบในน้ำมันตับปลา น้ำมันรำข้าว นำมันมะกอก และน้ำมันถั่วเหลือง นอกจากสควอลีนยังมีไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ อีก **[26]** ได้แก่

- น้ำมันมะกอกมีไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน13-36 อะตอม เป็นไฮโดรคาร์บอนทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวรวมอยู่ด้วยกัน
- น้ำมันถั่วลิสงมีไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 15 และ 16 อะตอม เป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว
- น้ำมันตับปลาคอด น้ำมันข้าวเจ้า และน้ำมันถั่วเหลือง พบไฮโดรคาร์บอน กาดูซีน (gadusene ; $C_{18}H_{32}$)
- น้ำมันปลา และน้ำมันตับปลา พบไฮโดรคาร์บอน พริสเทน (pristine ; $C_{18}H_{28}$) แซมมีน (zamene ; $C_{19}H_{38}$) และ เซโตไรนีน (cetorinene)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.7.1 การใช้คอลัมน์ซึ่งมีวัฏภาคนิ่งที่มีความเป็นขั้ว (polarity) ในแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว

ในการแยกสารประกอบลิปิดออกจากกัน โดยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟีแบบแก๊ส-ของเหลว สามารถเลือกใช้คอลัมน์ซึ่งมีวัฏภาคนิ่งที่ไม่มีขั้ว (non polarity) หรือคอลัมน์ซึ่งมีวัฏภาคนิ่งที่มีความเป็นขั้ว (polarity) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิด และคุณสมบัติของสารประกอบที่ต้องการแยกว่าเหมาะสมกับคอลัมน์ชนิดใด ในปี ค.ศ.1983 Richter และคณะ **[27]** ได้ทำการดัดแปลงสารไซยาโนโพรพิว โพลิไซลอคเซน (Cyanopropyl Polysiloxane) ที่ใช้เป็นวัฏภาคนิ่งในแคพิลลารีคอลัมน์ให้สามารถใช้งานในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงได้มากขึ้น โดยพยายามทำให้โพลิเมอร์ของไซยาโนโพรพิวโพลิไซลอคเซน เกิดครอสลิงค์กันขึ้นระหว่างสายโพลิเมอร์ ด้วยการเติมสารหมู่ *p*-tolyl หรือ 4-vinylphenyl ผลที่ได้คือครอสลิงค์ของโพลิเมอร์ไซยาโนโพรพิวโพลิไซลอคเซนที่ถูกใช้เป็นวัฏภาคนิ่งสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 280 องศาเซลเซียส และเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้วัฏภาคนิ่ง ที่เกิดครอสลิงค์โพลิเมอร์ไซยาโนโพรพิวโพลิไซลอคเซนด้วยสารอื่นเช่น เอทีบี (ATB; Azo-*t*-butane) พบว่าความสามารถในการแยกสารและช่วงการใช้งานที่อุณหภูมิสูงของครอสลิงค์ที่เกิดจากหมู่ *p*-tolyl หรือ 4-vinylphenyl นั้นมีประสิทธิภาพที่ดีกว่า Dorbon และคณะ **[28]** ศึกษาการจำลองการกลั่นสารอะโรเมติก (aromatic compounds) จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม (petroleum products) ซึ่งมีจุดเดือดสูงถึง 600 องศาเซลเซียส โดยใช้คอลัมน์ 3 ชนิดคือ คอลัมน์ที่ไม่มีขั้ว (DB-1) คอลัมน์ที่มีขั้วเล็กน้อย (CP-sil-8) และคอลัมน์ที่มีขั้วปานกลาง (CP-sil-19) มาเปรียบเทียบกัน พบว่าคอลัมน์ CP-sil-19 มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการกลั่นสารอะโรเมติก เพราะสามารถแยกสารอะโรเมติก จากผลิตภัณฑ์ปิโตเลียมได้มากกว่าคอลัมน์ DB-1 และ CP-sil-8 Batta และคณะ **[29]** ทำการแยกสารกลุ่ม bile alcohol ที่มีคาร์บอน 23, 25, 26 และ 27 อะตอม โดยใช้แคพิลลารีคอลัมน์ที่มีขั้วคือ CP-Sil-19 CB (stationary phase; 85% dimehyl, 7% cyanopropyl, 7% phenyl and 1% vinylsiloxane) และคอลัมน์ที่ไม่มีขั้วคือ CP-Sil-5 CB (stationary phase; 100% dimethylsiloxane) พบว่าคอลัมน์ CP-Sil-19 CB ใช้เวลาในการแยกสารกลุ่ม bile alcohol ออกจากกันนาน แต่ประสิทธิภาพในการแยกค่อนข้างดี คือสารทุกตัวแยกออกจากกันต่างจากคอลัมน์ CP-Sil-19 CB ซึ่งใช้ระยะเวลาในการแยกสารน้อยกว่า แต่พบว่าสารบางชนิดไม่สามารถแยกออกจากกันได้ Tokamolthom และคณะ **[30]** ได้ทำการแยก R และ S form ของ α-hydroxy fatty acids (AHFAs) โดยใช้ไครัลคอลัมน์ (chiral column) คือ CYDEX-B อะไครัลคอลัมน์ (achiral column) คือ BP-1 (ไม่มีขั้ว) และ RTX-2330 (มีขั้ว) และใช้สมการทำนายจำนวนคาร์บอนสมมูลในการพิสูจน์เอกลักษณ์สาร พร้อมทั้งคำนวณการจัดเรียงตัวของ AHFAs ในไขมันแกะโดยไม่ใช้สารอ้างอิง

2.7.2 ทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ในแก๊สโครมาโตรกราฟี

ได้มีการนำทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) มาอธิบายกลไกการแยกสารที่เกิดภายในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟโดย Melander และคณะ **[31]** ทำการศึกษาใน Reverse-Phase Chromatography (RPC) โดยใช้คอลัมน์ Octadecylsilica (ODS) พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการีทึมของ capacity ratio (log k′) กับค่าเอนทัลปี ΔH^0 เป็นกราฟเส้นตรงที่สภาวะทดลอง โดยค่าเอนทัลปี (ΔH^0) และค่าเอนโทรปี (ΔS^0) สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของสมการ Van't Hoff ซึ่งค่า ΔH^0 จะมีค่าเป็นลบ และยังพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตัวอย่างกับพันธะของวัฏภาคนิ่งเป็นไปในทิศทางเดียวกัน แม้จะเปลี่ยนชนิด หรือความเข้มข้นของตัวทำละลายอินทรีย์ในน้ำที่เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ ในปีต่อมา Melander และคณะ **[32]** พบว่าอุณหภูมิของคอลัมน์และสัดส่วนของตัวชะ หรือองค์ประกอบของวัฏภาคเคลื่อนที่ มีผลต่อค่าเวลาคงค้าง ค่าเอนทัลปี (ΔH^0) ค่าเอนโทรปี (ΔS^0) และค่าพลังงานกิบส์อิสระ (ΔG^0) Yonker และ Smith **[33]** ทำการศึกษากลไกการชะของของไหลในสภาพวิกฤตยิ่งยวดภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ พบว่าความหนาแน่นของสารละลายมีผลต่อค่า ΔH^0 และค่า ΔS^0 ของการถ่ายเทสารอัลเคนและอัลคานอล ระหว่าง 2 วัฏภาค โดยมีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ คอลัมน์ที่ใช้คือ SE-54 และ OV-17 และพบว่าค่า ΔH^0 จะลดลงเมื่อความหนาแน่นของของเหลวเพิ่มขึ้น อัญชนารถ **[34]** พบว่าค่า ΔH^0 เป็นค่าคงที่เฉพาะสาร และค่า ΔH^0 ของสารในอนุกรมเดียวกัน มีความสัมพันธ์เชิงเส้น กับจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลของสารตัวอย่าง Tu และ Liu **[35]** ได้ศึกษาค่าเอนทัลปีของการกลายเป็นไอของสารประกอบอินทรีย์ เพื่อนำมาใช้ออกแบบระบบที่เกี่ยวกับการระเหย และใช้คำนวณหาค่าการละลาย (Solubility) ซึ่งค่าเอนทัลปีของการกลายเป็นไอนั้นสามารถหาได้โดยวิธี Calorimetry หรือได้จากการคำนวณของตัวแปรระหว่างอุณหภมิกับความดัน อนรรฆอร และคณะ **[36]** ทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอ เอนทัลปีของการกลายเป็นไอ และเอนทัลปีของการเปลี่ยนสภาพจากสารละลายเป็นแก๊ส พบว่าพลังงานอิสระของการเปลี่ยนสภาพจากสารละลายเป็นแก๊สสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับพลังงานอิสระของการกลายเป็นไอ และเมื่อขยายให้อยู่ในเทอมของ ΔH^0 และ ΔS^0 สามารถนำสมการที่ขยายได้ มาใช้ในการคำนวณหาความดันไอของสารในอนุกรมเดียวกันที่อุณหภูมิต่างๆ และยังพบความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง เอนทัลปีของการกลายเป็นไอ กับเอนทัลปีของการเปลี่ยนสถานะจากสารละลายเป็นแก๊ส ซึ่งสามารถนำมาอธิบายถึงอันตรกิริยาระหว่างสารกับวัฏภาคนิ่งได้

2.7.3 การทำนายค่าเวลาคงค้างของสารในแก๊สโครมาโตกราฟี

Krisnangkura และคณะ **[3]** ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติอุณหพลศาสตร์และพบว่าค่าเอนทัลปีของการละลาย (ΔH_0) เป็นค่าคงที่ ซึ่ง ΔH_0 ของสารในอนุกรมเดียวกันมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับจำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของสารตัวอย่าง แต่การนำค่า ΔH_0 มาใช้ในการวิเคราะห์โดยตรงจะค่อนข้างยุ่งยากจึงได้โยงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเวลาคงค้างจำนวนคาร์บอน ค่า ΔH_0 และอุณหภูมิของคอลัมน์เข้าเป็นสมการที่ใช้ในการทำนายค่าเวลาคงค้างของสาร หรือจำนวนคาร์บอนของสารที่ชะออกจากคอลัมน์แก๊สโครมาโตกราฟีที่อุณหภูมิต่างๆได้อย่างแม่นยำโดย Krisnangkura และคณะ **[3]** ได้ทำการศึกษา และทำนายเวลาคงค้างของกรดไขมันอิ่มตัวในคอลัมน์แก๊สโครมาโตกราฟีที่อุณหภูมิคงที่ต่างๆ โดยใช้คอลัมน์แบบแคพิลลารีเคลือบด้วยโอเมกาแวกซ์ ซึ่งต่อมาได้มีการนำสมการที่ใช้ในการทำนายค่าเวลาคงค้างของสาร หรือจำนวนคาร์บอนของสารที่ชะออกจากคอลัมน์แก๊สโครมาโต-กราฟีที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งเสนอโดย Krisnangkura และคณะ **[3]** มาศึกษาในงานวิจัยต่างๆ เช่น สุวิมล **[37]** ได้ศึกษาถึงผลกระทบของความยาวคอลัมน์ต่อสมการการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารโดยใช้กรดไข-มันเมทิลเอสเทอร์แยกบนคอลัมน์ OMEGAWAX ที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ และโปรแกรมอุณหภูมิ พบว่าความยาวของคอลัมน์ไม่มีผลต่อค่าคงที่ของสมการ Kittiratanapiboon และคณะ **[38]** นำสมการมาใช้ศึกษาการทำนายเวลาคงค้างของกรดไขมันอิ่มในสภาวะโปรแกรมอุณหภูมิ ศิริศักดิ์ **[39]** และ Aryusuk และคณะ **[40]** ได้นำสมการมาใช้ในการศึกษาผลกระทบของแก๊สตัวพาต่อการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารในแก๊สโครมาโตกราฟีโดยไม่ใช้สารอ้างอิง และ วสุพร **[16]** นำสมการมาใช้ศึกษาค่าคงที่ของแอลกอฮอล์บนคอลัมน์คาร์โบแวกซ์ 35000 เป็นต้น

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารมาตรฐาน

3.1.1.1 สารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ได้แก่

- เตตระเดคานอล (Tetradecanol; $C_{14}H_{30}O$)
- เฮกซะเดคานอล (Hexadecanol; $C_{16}H_{32}O$)
- ออกตะเดคานอล (Octadecanol; $C_{18}H_{38}O$)
- ไอโคซานอล (Eicosanol; $C_{20}H_{42}O$)
- โดโคซานอล (Docosanol; $C_{22}H_{46}O$)

จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.1.2 สารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ได้แก่

- เฮกซะเดกเคน (Hexadecane; $C_{16}H_{34}$)
- เฮพตะเดกเคน (Heptadecane; $C_{17}H_{36}$)
- ออกตะเดกเคน (Octadecane; $C_{18}H_{38}$)
- โนนะเดกเคน (Nonadecane; $C_{19}H_{40}$)
- ไอโคเซน (Eicosane; $C_{20}H_{42}$)
- เฮนไอโคเซน (Heneicosane; $C_{21}H_{44}$)
- โดโคเซน (Docosane; $C_{22}H_{46}$)

จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.1.3 สารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ได้แก่

- เฮกซะเดคาโนอิก แอซิด เมทิล เอสเทอร์ (Hexadecanoic acid methyl ester; $C_{17}H_{34}O_2$)
- เฮพตะเดคาโนอิก แอซิด เมทิล เอสเทอร์ (Heptadecanoic acid methyl ester; $C_{18}H_{36}O_2$)
- ออกตะเดคาโนอิก แอซิด เมทิล เอสเทอร์ (Octadecanoic acid methyl ester; $C_{19}H_{38}O_2$)
- ไอโคซาโนอิก แอซิด เมทิล เอสเทอร์ (Eicosanoic acid methyl ester; $C_{21}H_{42}O_2$)
- โดโคซาโนอิก แอซิด เมทิล เอสเทอร์ (Docosanoic acid methyl ester; $C_{23}H_{46}O_2$)

จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง

เฮกเซน (Hexane; C_6H_{14}) analytical grade จากบริษัท Labscan Asia จำกัด ประเทศไทย

3.1.3 แก๊ส

บริษัท Praxair (Thailand) จำกัด - ไนโตรเจน (N_2 99.99%)
- ไฮโดรเจน (H_2 99.99%)
- ไนโตรเจน (commercial grade)
- ออกซิเจน (commercial grade)

3.2 วัสดุอุปกรณ์

3.2.1เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph)

เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu รุ่น GC-14A มีตัวตรวจวัดแบบเฟลมไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector; FID) ต่อพ่วงกับเครื่องประมวลผล CBM-102 จากบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

<u>แก๊สตัวพา (Carrier gas)</u> : แก๊สไนโตรเจน

ความดันเกจ - แก๊สไนโตรเจน 1.25 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- แก๊สไฮโดรเจน 0.75 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- อากาศ 0.3 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร

อุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ

- อินเจคเตอร์ (Injector port) 230 องศาเซลเซียส
- เครื่องตรวจวัด (Detector) 230 องศาเซลเซียส
- ตู้ควบคุมอุณหภูมิ (Oven) ใช้แบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) โดยทดลองที่อุณหภูมิเหมาะสมสำหรับสารมาตรฐานแต่ละชนิด

3.2.2 คอลัมน์

ใช้คอลัมน์แบบแคพิลลารี (Capillary column) ได้แก่

3.2.2.1 คอลัมน์ SP-2340 (100 % poly [bis-cyanopropyl] siloxane)

- ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาของวัฏภาคนิ่ง 0.20 ไมโครเมตร จากบริษัท Supelco ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.2.2 คอลัมน์ RTX-2330 (poly [90% bis-cyanopropyl, 10% cyanopropyl phenyl] siloxane)
- ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาของวัฏภาคนิ่ง 0.20 ไมโครเมตร จากบริษัท Restek ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.2.3 คอลัมน์ DB-225 (50% cyanopropylphenyl, 50% methyl siloxane)
- ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาของวัฏภาคนิ่ง 0.25 ไมโครเมตร จากบริษัท Agilent / J&W ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.2.4 คอลัมน์ BP-10 (poly [14% cyanopropylphenyl, 86% dimethyl] siloxane)
- ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาของวัฏภาคนิ่ง 0.25 ไมโครเมตร จากบริษัท SGE ประเทศออสเตรเลีย

3.2.2.5 คอลัมน์ ZB-1 (100% dimethyl polysiloxane)
- ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาของวัฏภาคนิ่ง 0.10 ไมโครเมตร จากบริษัท Agilent / J&W ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.3 วัสดุอุปกรณ์อื่นๆ

- เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.3 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.3.1 นำคอลัมน์แบบแคพิลลารีทั้ง 5 ชนิด (SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1) มาทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างผสมคือ สารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) สารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) และ สารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu รุ่น GC-14A มีตัวตรวจวัดแบบเฟลมไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector; FID) ต่อพ่วงกับเครื่องประมวลผล CBM-102 จากบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น

3.3.2 เก็บข้อมูลค่าเวลาคงค้าง (Retention time) ในรูปของโครมาโตแกรมที่ได้จากเครื่องบันทึกผล

3.3.3 นำข้อมูลค่าเวลาคงค้าง (Retention time) มาสร้างสมการทำนายการเคลื่อนที่ของสารเพื่อหาค่าคงตัว a, b, c และ d โดยอาศัยสมการการเคลื่อนที่สารใน GLC ซึ่งเสนอโดย Krisnangkura และคณะ **[3]** ซึ่งได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า ln k อุณหภูมิ และจำนวนคาร์บอนของสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ในระบบแก๊สโครมาโตกราฟี

3.3.4 วิเคราะห์ค่าพลังงานอิสระตามทฤษฎีอุณหพลศาสตร์เพื่อนำมาใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์กับสภาพความเป็นขั้วของคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างกัน

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 ค่าคงตัวทั้ง 4 (a, b, c และ d) ของคอลัมน์ GLC ที่เปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆ

4.1.1 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ SP-2340

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ SP-2340 (100% poly[bis-cyanopropyl]siloxane) แสดงดังตารางที่ 4.1, 4.2 และ 4.3

ตารางที่ 4.1 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 130°C 2.480* 1.851**	135°C 2.450* 1.864**	140°C 2.420* 1.866**	145°C 2.391* 1.870**	150°C 2.363* 1.876**	Intercept (a′)	Slope (b′)
16	-0.498	-0.717	-0.907	-1.096	-1.281	-16.974	6639.26
17	0.018	-0.210	-0.415	-0.615	-0.815	-17.531	7072.40
18	0.534	0.292	0.071	-0.139	-0.356	-18.186	7544.70
19	1.046	0.793	0.558	0.334	0.102	-18.819	8006.95
20	1.564	1.299	1.045	0.809	0.562	-19.542	8507.60
21	2.086	1.803	1.536	1.286	1.024	-20.279	9014.89
22	2.592	2.308	2.026	1.768	1.490	-20.631	9362.62
Intercept (a″)	-8.747	-8.777	- 8.722	-8.718	-8.657	**-6.757** (a)	**-812.42** (c)
Slope (b″)	0.516	0.504	0.488	0.477	0.461	**-0.637** (b)	**464.93** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1}) ** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40]

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36) a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -6.757 - 0.637z - \frac{812.42}{T} + \frac{464.93z}{T} \qquad (4.1)$$

ตารางที่ 4.2 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln k) ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิล-เอสเทอร์ (FAMEs)ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln k) 180°C 2.207* / 2.138**	185°C 2.183* / 2.120**	190°C 2.159* / 2.103**	195°C 2.136* / 2.093**	200°C 2.113* / 2.088**	Intercept (a′)	Slope (b′)
16	-0.185	-0.356	-0.519	-0.677	-0.835	-15.523	6949.79
18	0.485	0.297	0.115	-0.060	-0.234	-16.503	7697.64
19	0.817	0.619	0.428	0.245	0.063	-16.985	8065.81
20	1.149	0.943	0.743	0.550	0.361	-17.492	8446.44
22	1.820	1.596	1.377	1.168	0.962	-18.459	9188.36
Intercept (a″)	-5.527	-5.557	- 5.570	-5.591	-5.624	**-7.687** (a)	**978.33** (c)
Slope (b″)	0.334	0.325	0.316	0.307	0.299	**-0.490** (b)	**373.23** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -7.687 - 0.490z + \frac{978.33}{T} + \frac{373.23z}{T} \qquad (4.2)$$

ตารางที่ 4.3 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 180°C	185°C	190°C	195°C	200°C	Intercept (a′)	Slope (b′)
	2.207*	2.183*	2.159*	2.136*	2.113*		
	2.041**	2.035**	2.035**	2.038**	2.036**		
12	-0.833	-0.981	-1.129	-1.272	-1.406	-14.433	6162.64
14	-0.196	-0.362	-0.527	-0.688	-0.839	-15.444	6909.48
16	0.418	0.234	0.053	-0.124	-0.290	-16.367	7605.36
18	1.027	0.825	0.628	0.436	0.254	-17.287	8298.18
20	1.646	1.425	1.211	1.002	0.807	-18.253	9016.06
22	2.289	2.051	1.820	1.594	1.379	-19.265	9766.28
Intercept (a″)	-4.557	-4.595	- 4.645	-4.689	-4.729	**-8.705** (a)	**1880.76** (c)
Slope (b″)	0.311	0.302	0.293	0.285	0.277	**-0.479** (b)	**357.58** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -8.705 - 0.479z + \frac{1880.76}{T} + \frac{357.58z}{T} \qquad (4.3)$$

4.1.2 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ RTX-2330

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ RTX-2330 (poly [90%bis-cyanopropyl,10%cyanopropyl phenyl] siloxane) แสดงดังตารางที่ 4.4, 4.5 และ 4.6

ตารางที่ 4.4 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 130°C 2.480* 1.713**	135°C 2.450* 1.723**	140°C 2.420* 1.724**	145°C 2.391* 1.734**	150°C 2.363* 1.741**	Intercept (a′)	Slope (b′)
16	-0.997	-1.196	-1.384	-1.564	-1.742	-6.722	6338.14
17	-0.549	-0.763	-0.966	-1.159	-1.351	-17.471	6820.59
18	-0.103	-0.332	-0.551	-0.759	-0.962	-18.274	7324.26
19	0.336	0.093	-0.141	-0.363	-0.581	-19.039	7809.19
20	0.783	0.525	0.275	0.038	-0.192	-19.847	8315.32
21	1.224	0.951	0.687	0.436	0.193	-20.607	8799.68
22	1.676	1.388	1.109	0.844	0.588	-21.356	9283.66
Intercept (a″)	-8.112	-8.074	- 8.018	-7.968	-7.939	**-4.290** (a)	**-1541.67** (c)
Slope (b″)	0.445	0.430	0.415	0.400	0.387	**-0.777** (b)	**492.35** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -4.290 - 0.777z - \frac{1541.67}{T} + \frac{492.35z}{T} \qquad (4.4)$$

ตารางที่ 4.5 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln k) ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิล-เอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln k) 180°C 2.207* 1.862**	185°C 2.183* 1.868**	190°C 2.159* 1.874**	195°C 2.136* 1.877**	200°C 2.113* 1.881**	Intercept (a′)	Slope (b′)
16	-0.260	-0.443	-0.620	-0.783	-0.945	-16.439	7329.32
18	0.314	0.112	-0.082	-0.265	-0.446	-17.659	8142.89
19	0.600	0.389	0.185	-0.007	-0.197	-18.252	8541.04
20	0.886	0.667	0.453	0.251	0.051	-18.851	8942.35
22	1.461	1.222	0.991	0.769	0.551	-20.072	9756.44
Intercept (a″)	-4.850	-4.884	- 4.915	-4.920	-4.933	**-6.770** (a)	**865.54** (c)
Slope (b″)	0.287	0.278	0.268	0.259	0.249	**-0.604** (b)	**404.04** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -6.770 - 0.604z + \frac{865.54}{T} + \frac{404.04z}{T} \qquad (4.5)$$

ตารางที่ 4.6 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln k) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln k) 180°C 2.207* 1.825**	185°C 2.183* 1.836**	190°C 2.159* 1.848**	195°C 2.136* 1.858**	200°C 2.113* 1.872**	Intercept (a′)	Slope (b′)
12	-0.794	-0.950	-1.103	-1.247	-1.391	-14.898	6390.51
14	-0.233	-0.408	-0.581	-0.741	-0.901	-16.028	7156.26
16	0.324	0.131	-0.059	-0.238	-0.416	-17.177	7929.75
18	0.877	0.666	0.458	0.261	0.066	-18.303	8690.72
20	1.429	1.201	0.974	0.760	0.549	-19.417	9445.75
22	1.997	1.749	1.504	1.272	1.043	-20.589	10234.19
Intercept (a″)	-4.135	-4.182	- 4.226	-4.262	-4.303	**-8.082** (a)	**1787.68** (c)
Slope (b″)	0.279	0.269	0.260	0.251	0.243	**-0.568** (b)	**383.54** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -8.082 - 0.568z + \frac{1787.68}{T} + \frac{383.54z}{T} \qquad (4.6)$$

4.1.3 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ DB-225

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ DB-225 (50% cyanopropyl phenyl ,50% methyl siloxane) แสดงดังตารางที่ 4.7, 4.8 และ 4.9

ตารางที่ 4.7 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 130°C 2.480* 1.472**	135°C 2.450* 1.538**	140°C 2.420* 1.598**	145°C 2.391* 1.630**	150°C 2.363* 1.650**	Intercept (a′)	Slope (b′)
16	1.328	1.084	0.853	0.650	0.460	-17.063	7408.82
17	1.786	1.531	1.288	1.073	0.872	-17.588	7805.46
18	2.249	1.981	1.727	1.499	1.286	-18.152	8219.46
19	2.712	2.433	2.166	1.926	1.701	-18.712	8632.27
20	3.175	2.882	2.605	2.353	2.115	-19.261	9040.12
21	3.636	3.331	3.042	2.778	2.528	-19.815	9449.00
22	4.094	3.779	3.477	3.201	2.941	-20.344	9847.40
Intercept (a″)	-6.059	-6.106	- 6.152	-6.160	-6.160	**-8.251** (a)	**877.290** (c)
Slope (b″)	0.462	0.449	0.438	0.426	0.414	**-0.550** (b)	**407.98** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -8.251 - 0.550z + \frac{877.290}{T} + \frac{407.98z}{T} \qquad (4.7)$$

ตารางที่ 4.8 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิล-เอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 180°C 2.207* 1.493**	185°C 2.183* 1.593**	190°C 2.159* 1.581**	195°C 2.136* 1.671**	200°C 2.113* 1.750**	Intercept (a′)	Slope (b′)
16	1.743	1.486	1.326	1.069	0.843	-19.234	9505.23
18	2.432	2.160	1.976	1.704	1.461	-20.267	10285.59
19	2.780	2.498	2.304	2.021	1.772	-20.803	10686.04
20	3.126	2.836	2.632	2.340	2.082	-21.311	11073.07
22	3.816	3.509	3.281	2.973	2.701	-22.353	11858.02
Intercept (a″)	-3.788	-3.909	- 3.893	-4.007	-4.115	**-10.914** (a)	**3228.04** (c)
Slope (b″)	0.346	0.337	0.326	0.317	0.310	**-0.520** (b)	**392.29** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -10.914 - 0.520z + \frac{3228.04}{T} + \frac{392.29z}{T} \qquad (4.8)$$

ตารางที่ 4.9 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln k) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln k) 180°C 2.207* / 1.841**	185°C 2.183* / 1.786**	190°C 2.159* / 1.777**	195°C 2.136* / 1.764**	200°C 2.113* / 1.739**	Intercept (a′)	Slope (b′)
12	0.336	0.170	0.016	-0.122	-0.316	14.753	6838.96
14	1.043	0.858	0.682	0.524	0.318	-15.844	7653.78
16	1.758	1.553	1.355	1.179	0.957	-16.936	8472.02
18	2.472	2.248	2.029	1.835	1.597	-17.983	9269.64
20	3.182	2.938	2.699	2.486	2.232	-19.076	10086.91
22	3.891	3.628	3.364	3.133	2.868	-20.170	10903.20
Intercept (a″)	-3.935	-3.986	-4.008	-4.035	-4.141	**-8.273** (a)	**1969.16** (c)
Slope (b″)	0.356	0.346	0.335	0.326	0.319	**-0.540** (b)	**405.98** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40]

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -8.273 - 0.540z + \frac{1969.16}{T} + \frac{405.98z}{T} \qquad (4.9)$$

4.1.4 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ BP-10

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ BP-10 (poly [14% cyanopropylphenyl,86% dimethyl] siloxane) แสดงดังตารางที่ 4.10, 4.11 และ 4.12

ตารางที่ 4.10 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 130°C 2.480* 1.079**	135°C 2.450* 1.204**	140°C 2.420* 1.342**	145°C 2.391* 1.377**	150°C 2.363* 1.450**	Intercept (a′)	Slope (b′)
16	2.914	2.597	2.263	2.018	1.757	-21.608	9878.77
17	3.434	3.103	2.757	2.498	2.225	-22.184	1320.63
18	3.955	3.610	3.252	2.980	2.695	-22.739	10754.24
19	4.477	4.117	3.746	3.461	3.165	-23.323	11199.52
20	4.997	4.623	4.239	3.941	3.634	-23.884	11635.40
Intercept (a″)	-5.419	-5.509	- 5.643	-5.674	-5.753	**-12.505** (a)	**2851.852** (c)
Slope (b″)	0.521	0.507	0.494	0.481	0.469	**-0.569** (b)	**439.21** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -12.505 - 0.569z + \frac{2851.852}{T} + \frac{439.21z}{T} \qquad (4.10)$$

ตารางที่ 4.11 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln k) ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิล-เอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln k) 180°C	185°C	190°C	195°C	200°C	Intercept (a′)	Slope (b′)
	2.207*	2.183*	2.159*	2.136*	2.113*		
	1.283**	1.328**	1.438**	1.497**	1.535**		
16	2.411	2.215	1.923	1.708	1.506	-19.509	9937.64
18	3.196	2.981	2.669	2.434	2.210	-20.634	10803.86
19	3.590	3.365	3.043	2.795	2.563	-21.234	11254.27
20	3.985	3.749	3.416	3.160	2.918	-21.779	11680.33
22	4.769	4.515	4.162	3.884	3.621	-22.924	12554.86
Intercept (a″)	-3.879	-3.921	- 4.050	-4.093	-4.137	**-10.397** (a)	**2954.47** (c)
Slope (b″)	0.393	0.383	0.373	0.363	0.353	**-0.569** (b)	**436.41** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -10.397 - 0.569z + \frac{2954.47}{T} + \frac{436.41z}{T} \qquad (4.11)$$

ตารางที่ 4.12 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 180°C	185°C	190°C	195°C	200°C	Intercept (a′)	Slope (b′)
	2.207*	2.183*	2.159*	2.136*	2.113*		
	1.562**	1.615**	1.491**	1.666**	1.697**		
12	0.553	0.377	0.377	0.051	-0.113	-15.073	7094.46
14	1.345	1.150	1.092	0.788	0.605	-16.036	7886.40
16	2.147	1.932	1.835	1.532	1.330	-17.074	8718.82
18	2.951	2.714	2.588	2.277	2.055	-18.101	9547.29
20	3.748	3.492	3.342	3.018	2.777	-19.087	10354.94
22	4.541	4.265	4.029	3.754	3.496	-20.055	11146.50
Intercept (a″)	-4.241	-4.296	-4.046	-4.398	-4.450	**-9.048** (a)	**2204.69** (c)
Slope (b″)	0.399	0.389	0.369	0.371	0.361	**-0.501** (b)	**407.06** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -9.048 - 0.501z + \frac{2204.69}{T} + \frac{407.06z}{T} \qquad (4.12)$$

4.1.5 ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ ZB-1

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ ZB-1 (100% dimethyl polysiloxane) แสดงดังตารางที่ 4.13, 4.14 และ 4.15

ตารางที่ 4.13 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 130°C 2.480* 1.510**	135°C 2.450* 1.557**	140°C 2.420* 1.582**	145°C 2.391* 1.647**	150°C 2.363* 1.693**	Intercept (a′)	Slope (b′)
16	1.991	1.730	1.526	1.277	1.044	-17.888	8013.57
17	2.512	2.234	2.017	1.755	1.510	-18.517	8476.27
18	3.034	2.741	2.509	2.235	1.978	-19.139	8937.24
19	3.555	3.244	3.001	2.714	2.445	-19.737	9387.52
20	4.077	3.750	3.491	3.192	2.911	-20.382	9857.37
Intercept (a″)	-6.350	-6.346	- 6.337	-6.386	-6.428	**-7.959** (a)	**656.493** (c)
Slope (b″)	0.521	0.505	0.491	0.479	0.467	**-0.621** (b)	**459.88** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -7.959 - 0.621z + \frac{656.493}{T} + \frac{459.88z}{T} \qquad (4.13)$$

ตารางที่ 4.14 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln *k*) ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิล-เอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln *k*) 180°C	185°C	190°C	195°C	200°C	Intercept (a′)	Slope (b′)
	2.207*	2.183*	2.159*	2.136*	2.113*		
	1.631**	1.700**	1.745**	1.776**	1.817**		
16	1.315	1.081	0.896	0.676	0.476	-18.405	8931.25
18	2.096	1.844	1.612	1.399	1.182	-19.438	9753.75
19	2.489	2.226	1.985	1.762	1.535	-19.967	10171.25
20	2.881	2.609	2.357	2.125	1.889	-20.491	10586.57
22	3.662	3.371	3.100	2.848	2.594	-21.521	11407.35
Intercept (a″)	-4.945	-5.027	- 5.082	-5.115	-5.172	**-10.083** (a)	**2321.97** (c)
Slope (b″)	0.391	0.382	0.372	0.362	0.353	**-0.520** (b)	**413.06** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -10.083 - 0.520z + \frac{2321.97}{T} + \frac{413.06z}{T} \qquad (4.14)$$

ตารางที่ 4.15 ค่าลอการิทึมธรรมชาติของตัวประกอบคงค้าง (ln k) ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Carbon number	Natural logarithm of retention factor (ln k) 180°C 2.207* 1.809**	185°C 2.183* 1.839**	190°C 2.159* 1.862**	195°C 2.136* 1.878**	200°C 2.113* 1.894**	Intercept (a′)	Slope (b′)
12	-1.199	-1.059	-0.919	-0.766	-0.605	-14.638	6357.00
14	-0.482	-0.323	-0.163	0.009	0.187	-15.628	7164.83
16	0.241	0.419	0.600	0.791	0.988	-16.677	8003.74
18	0.965	1.162	1.363	1.574	1.792	-17.755	8856.09
20	1.684	1.900	2.120	2.351	2.588	-18.797	9689.49
22	2.403	2.638	2.878	3.127	3.380	-19.744	10478.29
Intercept (a″)	-5.525	-5.501	-5.479	-5.443	-5.395	**-8.436** (a)	**1374.09** (c)
Slope (b″)	0.360	0.370	0.380	0.390	0.399	**-0.516** (b)	**414.75** (d)

* ค่า $1/T \times 10^{-3}$ (หน่วย K^{-1})

** ค่า t_M คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ **[40]**

a, b, c และ d เป็นค่าคงตัวในสมการ (2.36)

a′, b′ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.40)

a″, b″ เป็นค่าจุดตัดแกน y และค่าความชัน ดังสมการ (2.37)

แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (2.36) ได้

$$\ln k = -8.436 - 0.516z + \frac{1374.09}{T} + \frac{414.75z}{T} \qquad (4.15)$$

ตารางที่ 4.16 แสดงค่าคงตัว a, b, c และ d ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1

	a	b	c	d
Hydrocarbons				
SP-2340	-6.76	-0.64	-812.42	464.93
RTX-2330	-4.29	-0.78	-1541.67	492.35
DB-225	-8.25	-0.55	877.29	407.98
BP-10	-12.51	-0.57	2851.85	439.21
ZB-1	-7.96	-0.62	656.49	459.88
FAMEs				
SP-2340	-7.69	-0.49	978.33	373.23
RTX-2330	-6.77	-0.60	865.54	404.04
DB-225	-10.91	-0.52	3228.04	392.29
BP-10	-10.40	-0.57	2954.47	436.41
ZB-1	-10.08	-0.52	2321.97	413.06
Fatty alcohols				
SP-2340	-8.71	-0.48	1880.76	357.58
RTX-2330	-8.08	-0.57	1787.68	383.54
DB-225	-8.27	-0.54	1969.16	405.98
BP-10	-9.05	-0.50	2204.69	407.06
ZB-1	-8.44	-0.52	1374.09	414.75

จาก **ตารางที่ 4.16** พบว่าค่าคงตัว a, b, c และ d ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 มีค่าต่างกันไปเนื่องจากค่าคงตัวทั้งสี่นั้นจะเป็นค่าเฉพาะตัวของสารในหมู่อนุกรมฟังก์ชันหนึ่งๆ กับวัฏภาคนิ่งหนึ่งๆ เท่านั้น

เมื่อนำค่าคงตัว a, b, c และ d ไปคำนวณค่าพลังงานอิสระดังสมการ (4.16)

$$\Delta G^0 = (-cR) - (a + \ln\beta)RT + z(-dR - bRT) \qquad (4.16)$$

เมื่อค่า ΔG_0 คือ $(-cR) - (a + \ln\beta)RT$

δG คือ $(-dR - bRT)$

4.2 การหาค่า ΔG_0 และ δG จากสารตัวอย่างที่แยกได้จากคอลัมน์

จากค่าคงตัวของคอลัมน์ที่ได้คือ a, b, c และ d สามารถนำมาคำนวณหาค่า ΔG_0 และ δG โดยการแทนค่าลงในสมการ (4.17) คือ

$$\Delta G^0 = (-cR) - (a + \ln\beta)RT + z(-dR - bRT) \qquad (4.17)$$

เมื่อค่า ΔG_0 คือ $(-cR) - (a + \ln\beta)RT$

δG คือ $(-dR - bRT)$

4.2.1 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ SP-2340

สารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ SP-2340 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) คือ -6.757, -0.637, -812.42 และ 464.93 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (812.42\ R) - (-6.757 + \ln\beta)\ RT + z\ (-464.93\ R + 0.637RT) \qquad (4.18)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (812.42\ R) - (-6.757 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-464.93\ R + 0.637\ RT)$

สารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ SP-2340 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) คือ -7.687,-0.49, 978.33 และ 373.23 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17)

$$\Delta G^0 = (-978.33\ R) - (-7.687 + \ln\beta)\ RT + z\ (-373.23\ R + 0.49\ RT) \qquad (4.19)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-978.33\ R) - (-7.687 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-373.23\ R + 0.49\ RT)$

สารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ SP-2340 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) คือ -8.705, -0.479, 1880.76 และ 375.58 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-1880.76\ R) - (-8.705 + \ln\beta)\ RT + z\ (-357.58\ R + 0.479\ RT) \qquad (4.20)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-1880.76\ R) - (-8.705 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-357.58\ R + 0.479\ RT)$

4.2.2 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ RTX-2330

สารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ RTX-2330 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) คือ -4.29, -0.777, -1541.67 และ 492.35 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (1541.67\ R) - (-4.29 + \ln\beta)\ RT + z\ (-492.35\ R + 0.777\ RT) \quad (4.21)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (1541.67\ R) - (-4.29 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-492.35\ R + 0.777\ RT)$

สารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ RTX-2330 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) คือ -6.77, -0.604, 865.54 และ 404.04 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-865.54\ R) - (-6.77 + \ln\beta)\ RT + z\ (-404.04\ R + 0.604\ RT) \quad (4.22)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-865.54\ R) - (-6.77 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-404.04\ R + 0.604\ RT)$

สารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ RTX-2330 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) คือ -8.082, -0.568, 1787.68 และ 383.54 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-1787.68\ R) - (-8.082 + \ln\beta)\ RT + z\ (-383.54\ R + 0.568\ RT) \quad (4.23)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-1787.68\ R) - (-8.082 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-383.54\ R + 0.568\ RT)$

4.2.3 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ DB-225

สารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ DB-225 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) คือ -8.251, -0.55, 877.29 และ 407.98 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-877.29\ R) - (-8.251 + \ln \beta)\ RT + z\ (-407.98\ R + 0.55\ RT) \quad (4.24)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-877.29\ R) - (-8.251 + \ln \beta)\ RT$

$\delta G = (-407.98\ R + 0.55\ RT)$

สารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ DB-225 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) คือ -10.914, -0.52, 3228.04 และ 392.29 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-3228.04\ R) - (-10.914 + \ln \beta)\ RT + z\ (-392.29\ R + 0.52\ RT) \quad (4.25)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-3228.04\ R) - (-10.914 + \ln \beta)\ RT$

$\delta G = (-392.29\ R + 0.52\ RT)$

สารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ DB-225 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) คือ -8.273, -0.54, 1969.16 และ 405.98 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-1969.16\ R) - (-8.273 + \ln \beta)\ RT + z\ (-405.98 + 0.54\ RT) \quad (4.26)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-1969.16\ R) - (-8.273 + \ln \beta)\ RT$

$\delta G = (-405.98 + 0.54\ RT)$

4.2.4 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ BP-10

สารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ BP-10 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) คือ -12.505,-0.569, 2851.852 และ 439.210 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-2851.852\ R) - (-12.505 + \ln \beta)\ RT + z\ (-439.210\ R + 0.569\ RT) \quad (4.27)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-877.29\ R) - (-12.505 + \ln \beta)\ RT$

$\delta G = (-439.210\ R + 0.569\ RT)$

สารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ BP-10 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) คือ -10.397, -0.569, 2954.470 และ 436.410 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-2954.470R) - (-10.397 + \ln \beta)\ RT + z\ (-436.410\ R + 0.569\ RT) \quad (4.28)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-2954.470\ R) - (-10.397 + \ln \beta)\ RT$

$\delta G = (-436.410\ R + 0.569\ RT)$

สารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ BP-10 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) คือ -9.048, -0.501, 2204.69 และ 407.06 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-2204.69\ R) - (-9.048 + \ln \beta)\ RT + z\ (-407.06 + 0.501\ RT) \quad (4.29)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-2204.69\ R) - (-9.048 + \ln \beta)\ RT$

$\delta G = (-407.06 + 0.501\ RT)$

4.2.5 ค่า ΔG_0 และ δG ของคอลัมน์ ZB-1

สารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ ZB-1 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) คือ -7.959, -0.621, 656.493 และ 459.88 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-656.493\ R) - (-7.959 + \ln\beta)\ RT + z\ (-459.88\ R + 0.621RT) \quad (4.30)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-656.493\ R) - (-7.959 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-459.88\ R + 0.621RT)$

สารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ ZB-1 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) คือ -10.083, -0.52, 2321.97 และ 413.06 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-2321.97) - (-10.083 + \ln\beta)\ RT + z\ (-413.06R + 0.52\ RT) \quad (4.31)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-2321.97) - (-10.083 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-413.06R + 0.52\ RT)$

สารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols)

ค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ ZB-1 ที่ได้จากการสารตัวอย่างกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) คือ -8.436, -0.516, 1374.09 และ 414.75 ตามลำดับ แทนค่า a, b, c และ d ลงในสมการที่ (4.17) ได้

$$\Delta G^0 = (-1374.09\ R) - (-8.436 + \ln\beta)\ RT + z\ (-414.75 + 0.516\ RT) \quad (4.32)$$

ดังนั้น $\Delta G_0 = (-1374.09\ R) - (-8.436 + \ln\beta)\ RT$

$\delta G = (-414.75 + 0.516\ RT)$

ตารางที่ 4.17 เปรียบเทียบค่า ΔG_0 และ δG ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1

	Temperature (°C)							
	130	**140**	**150**	**160**	**170**	**180**	**190**	**200**
SP2340								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	2.426	2.446	2.466	2.486	2.506	2.526	2.547	2.567
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.414	-0.401	-0.388	-0.376	-0.363	-0.350	-0.338	-0.325
RTX2330								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	1.899	1.870	1.841	1.812	1.783	1.754	1.725	1.696
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.356	-0.340	-0.325	-0.310	-0.294	-0.279	-0.263	-0.248
DB225								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	0.444	0.498	0.552	0.606	0.661	0.715	0.769	0.823
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.370	-0.359	-0.348	-0.337	-0.326	-0.315	-0.306	-0.294
BP10								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-0.072	0.067	0.206	0.344	0.483	0.622	0.761	0.899
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.417	-0.406	-0.394	-0.383	-0.372	-0.360	-0.349	-0.338
ZB1								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-0.085	-0.055	-0.025	0.005	0.036	0.066	0.096	0.126
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.416	-0.404	-0.392	-0.379	-0.367	-0.355	-0.342	-0.330

ตารางที่ 4.17 เป็นค่าพลังงานอิสระของการละลายของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการแทนค่าคงตัว a, b, c และ d ลงในสมการ (4.17) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 > RTX-2330 >DB-225 > BP-10 > ZB-1 ซึ่งเรียงลำดับจากสภาพขั้วคอลัมน์มากไปน้อยพบว่าค่า ΔG_0 (ค่าพลังงานอิสระที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนจะมีค่าลดลงเมื่อสภาพความเป็นขั้วของคอลัมน์ลดลงเนื่องจากสารไฮโดรคาร์บอนเป็นสารไม่มีขั้ว ดังนั้นพลังงานอิสระของการละลายที่เกิดขึ้นในขณะที่สารไฮโดรคาร์บอนละลายเข้าไปในวัฏภาคนิ่งจะน้อยลง เมื่อสภาพความเป็นขั้วของวัฏภาคนิ่งลดลง เพราะความสามารถของการละลายของสารสองชนิดขึ้นกับความเป็นขั้วของสารทั้งสอง คือสารมีขั้วจะละลายได้ดีในสารมีขั้วด้วยกัน เช่นเดียวกันกับสารไม่มีขั้วจะละลายได้ดีในสารไม่มีขั้ว จึงพบว่าค่า ΔG_0 ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนบนคอลัมน์ ZB-1 ที่จัดเป็นคอลัมน์ไม่มีขั้วจึงมีค่าน้อยที่สุด ส่วนค่า δG (ค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหมู่เมทิลีน) มีค่าแตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์แต่ค่าก็ยังอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกัน และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าทั้งค่า ΔG_0 และ δG เพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิ เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการให้พลังงานแก่ระบบ และสารจะถูกชะออกจากคอลัมน์เร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเคลื่อนที่ของสารจากวัฏภาคนิ่งมาสู่วัฏภาคเคลื่อนที่เป็นการดูดกลืนความร้อน

ตารางที่ 4.18 เปรียบเทียบค่า ΔG_0 และ δG ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1

	Temperature (°C)							
	130	**140**	**150**	**160**	**170**	**180**	**190**	**200**
SP2340								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-0.387	-0.349	-0.310	-0.272	-0.233	-0.194	-0.156	-0.117
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.349	-0.339	-0.330	-0.320	-0.310	-0.300	-0.291	-0.281
RTX2330								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-0.898	-0.878	-0.857	-0.837	-0.816	-0.796	-0.776	-0.755
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.319	-0.307	-0.295	-0.283	-0.271	-0.259	-0.247	-0.235
DB225								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-2.094	-1.987	-1.880	-1.773	-1.665	-1.558	-1.451	-1.344
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.363	-0.353	-0.342	-0.332	-0.331	-0.322	-0.301	-0.291
BP10								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-1.965	-1.868	-1.771	-1.674	-1.577	-1.480	-1.383	-1.286
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.411	-0.400	-0.389	-0.377	-0.366	-0.355	-0.344	-0.332
ZB1								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-1.693	-1.621	-1.548	-1.476	-1.403	-1.331	-1.258	-1.186
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.404	-0.394	-0.384	-0.373	-0.363	-0.353	-0.342	-0.332

ตารางที่ 4.18 เป็นค่าพลังงานอิสระของการละลายของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการแทนค่าคงตัว a, b, c และ d ลงในสมการ (4.17) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 > RTX-2330 > DB-225 > BP-10 > ZB-1 ซึ่งเรียงลำดับจากสภาพขั้วคอลัมน์มากไปน้อย ตามคุณสมบัติการละลายของสารค่า δG ของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งจัดเป็นสารมีขั้วควรจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสภาพขั้วของวัฏภาคนิ่งลดลง แต่จากผลการทดลองพบว่า ΔG_0 มีค่าลดลงจาก SP-2340 > RTX-2330 > DB-225 และจากนั้นจะเพิ่มขึ้นในคอลัมน์ BP-10 และคอลัมน์ ZB-1 ซึ่งอาจเนื่องจากอิทธิพลของสายไฮโดรคาร์บอน หรือหมู่เมทิลีน เพราะในงานทดลองนี้ได้ใช้สารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่มีสายของไฮโดรคาร์บอน หรือหมู่เมทิลีนค่อนข้างสูง คือ 16-22 ในการหาค่าคงตัว a, b, c และ d และค่า ΔG_0 เป็นค่าที่ได้จากคำนวณโดยใช้ค่าคงตัวทั้ง 4 นี้ ดังนั้นนอกจากหมู่ฟังก์ชันของกรดไขมันเมทิล-เอสเทอร์แล้วสายของคาร์บอนก็น่าจะมีอิทธิพลต่อค่า ΔG_0 เช่นกัน ส่วนค่า δG มีค่าแตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์แต่ค่าก็ยังอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกัน และที่อุณหภูมิสูงขึ้น ΔG_0 และ δG เพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิเช่นเดียวกับสารในกลุ่มไฮโดรคาร์บอน

ตารางที่ 4.19 เปรียบเทียบค่า ΔG_0 และ δG ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1

	Temperature (°C)							
	130	**140**	**150**	**160**	**170**	**180**	**190**	**200**
SP2340								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-1.365	-1.306	-1.247	-1.189	-1.130	-1.071	-1.012	-0.953
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.327	-0.317	-0.308	-0.983	-0.289	-0.279	-0.270	-0.260
RTX2330								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-1.679	-1.633	-1.586	-1.540	-1.493	-1.447	-1.401	-1.354
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.307	-0.296	-0.285	-0.273	-0.262	-0.251	-0.239	-0.228
DB225								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-1.708	-1.654	-1.599	-1.544	-1.489	-1.435	-1.380	-1.325
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.374	-0.363	-0.353	-0.342	-0.331	-0.320	-0.310	-0.299
BP10								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-1.555	-1.485	-1.415	-1.315	-1.275	-1.205	-1.135	-1.065
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.407	-0.398	-0.388	-0.378	-0.368	-0.358	-0.348	-0.338
ZB1								
$\Delta G_{0\ (kcal/mol)}$	-1.129	-1.089	-1.050	-1.010	-0.970	-0.930	-0.891	-0.851
$\delta G_{\ (kcal/mol)}$	-0.411	-0.401	-0.390	-0.380	-0.370	-0.359	-0.349	-0.339

ตารางที่ 4.19 เป็นค่าพลังงานอิสระของการละลายของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแทนค่าคงตัว a, b, c และ d ลงในสมการ (4.17) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 > RTX-2330 > DB-225 > BP-10 > ZB-1 ซึ่งเรียงลำดับจากสภาพขั้วคอลัมน์มากไปน้อยตามคุณสมบัติการละลายของสาร ค่า ΔG_0 ของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ซึ่งจัดเป็นสารมีขั้วควรจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อสภาพขั้วของวัฏภาคนิ่งลดลง แต่จากผลการทดลอง พบว่า ΔG_0 มีค่าลดลงจาก SP-2340 > RTX-2330 > DB-225 และจากนั้นจะเพิ่มขึ้นในคอลัมน์ BP-10 และคอลัมน์ ZB-1 เช่นเดียวกับสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งอาจเนื่องจากอิทธิพลของสายไฮโดรคาร์บอน หรือหมู่เมทิลีน เพราะในงานทดลองนี้ได้ใช้สารกลุ่มกรด-ไขมันแอลกอฮอล์ที่มีสายของไฮโดรคาร์บอนหรือหมู่เมทิลีนค่อนข้างสูง คือ 12-22 ในการหาค่าคงตัว a, b, c และ d และค่า ΔG_0 เป็นค่าที่ได้จากคำนวณโดยใช้ค่าคงตัวทั้ง 4 นี้ ดังนั้นนอกจากหมู่ฟังก์ชันของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์แล้วสายของคาร์บอนก็น่าจะมีอิทธิพลต่อค่า ΔG_0 เช่นเกัน ส่วนค่า δG มีค่าแตกต่างกันในแต่ละคอลัมน์แต่ค่าก็ยังอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกัน และที่อุณหภูมิสูงขึ้น ΔG_0 และ δG เพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิ เช่นเดียวกับสารในกลุ่มไฮโดรคาร์บอน และกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์

ในการวิเคราะห์ความแตกต่างของค่าคงตัว a, b, c และ d ในรูปของค่าพลังงานอิสระนั้น หากเป็นไปตามสมมติฐานที่ตั้งไว้ข้างต้นที่ว่า สภาพความเป็นขั้วของคอลัมน์ที่ต่างกันเกิดจากปริมาณของไซยาโนโพรพิวที่แตกต่างกันในวัฏภาคนิ่ง ซึ่งมีผลต่อค่าเวลาคงค้างของสารลิปิดก็ควรจะมีผลให้ค่า ΔG_0 เพิ่มขึ้นหรือลดลงในทิศทางเดียวกันตามสภาพความเป็นขั้วของคอลัมน์ (SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 เรียงลำดับจากสภาพขั้วคอลัมน์มากไปน้อย) โดยสารและคอลัมน์ที่มีสภาพความเป็นขั้วที่ใกล้เคียงกันหรือเหมือนกัน จะเกิดการแบ่งละลายของสารเข้าสู่วัฏภาคนิ่งได้มาก (ΔG_0 มีค่าน้อย) ในทางกลับกันถ้าสารและคอลัมน์มีสภาพขั้วที่ต่างกัน การแบ่งละลายสารเข้าสู่วัฏภาคนิ่งก็จะเกิดได้น้อย (ΔG_0 มีค่ามาก) แต่ในทางปฏิบัตินั้นค่า ΔG_0 ที่คำนวณได้จากการแยกสารทั้ง 3 กลุ่ม โดยใช้คอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 ดังตัวอย่างที่อุณหภูมิ 130 °C มีเพียงสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่มีค่า ΔG_0 ลดลงตามสภาพความเป็นขั้วของคอลัมน์ คือ 2.426, 1.899, 0.444, -0.072 และ -0.085 kcal/mol ตามลำดับ ส่วนสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ และ กลุ่มไขมันแอลกอฮอล์นั้น ค่า ΔG_0 ไม่ได้เพิ่มขึ้นหรือลดลงในทิศทางเดียวกันตามสภาพขั้วคอลัมน์ แต่สาร 2 กลุ่มนี้มีลักษณะการเพิ่มลดของค่า ΔG_0 ที่คล้ายกันคือ ค่า ΔG_0 มีค่าที่ลดลงเรียงตามจากคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225 ตามลำดับ และมีค่าเพิ่มขึ้นที่คอลัมน์ BP-10 และ ZB-1 ตามลำดับ เป็นไปได้ว่าสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ที่ใช้นั้นมีคาร์บอน-อะตอมสายยาว สายคาร์บอนอะตอมจึงมีอิทธิพลต่อสภาพความเป็นขั้วของสาร จึงทำให้ยังไม่สามารถอธิบายความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงของค่าคงตัว a, b, c และ d ที่ได้ว่าเป็นไปในทิศทางใด แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากคอลัมน์ที่เลือกมาใช้ในการทดลองนี้ไม่ได้มาจากบริษัทเดียวกัน และคอลัมน์ที่ใช้เป็นคอลัมน์แบบแคพิลลารี ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กมาก แต่ละบริษัทมีกระบวนการและเทคนิคในการผลิตคอลัมน์แตกต่างกัน Jennings **[15]** ได้รายงานไว้ว่ากระบวนการผลิตคอลัมน์ถึงแม้จะมีการควบคุมคุณภาพอย่างดี แต่รัศมีของคอลัมน์อาจเบี่ยงเบนจากค่าที่กำหนดไว้ประมาณ ±5 ไมโครเมตร และความหนาของฟิล์มที่เคลือบอาจจะคลาดเคลื่อนได้ร้อยละ ±5 สำหรับคอลัมน์ที่ใช้กันในเชิงพาณิชย์ ดังนั้นความคลาดเคลื่อนของความหนาฟิล์ม และเส้นผ่านศูนย์กลางคอลัมน์อาจส่งผลต่อแยกสารและค่าเวลาคงค้างที่ได้ทำให้ค่าคงตัว a, b, c และ d และค่า ΔG_0 นั้นเกิดความคลาดเคลื่อนขึ้นได้

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองเมื่อนำค่าเวลาคงค้างของสารลิปิด กลุ่มไฮโดรคาร์บอน กลุ่มไขมันเมทิลเอสเทอร์ และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆ กันนั้น มาคำนวณหาค่าคงตัว a, b, c และ d ของคอลัมน์ โดยใช้สมการการทำนายค่าเวลาคงค้างของสารหรือจำนวนคาร์บอนของสาร ซึ่งเสนอโดย Krisnangkura และคณะ **[3]** (สมการ 2.36) พบว่าค่าคงตัวทั้ง 4 มีการเปลี่ยนแปลงต่างกันไปในแต่ละคอลัมน์ และเมื่อนำค่าคงตัวทั้ง 4 (a, b, c และ d) มาวิเคราะห์ในรูปของค่าพลังงานอิสระพบว่าค่าพลังงงานอิสระที่เกิดจากสารที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับศูนย์ (ΔG_0) ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330 DB-225, BP-10 และ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 130 °C จะได้ 2.426, 1.899, 0.444, -0.072 และ -0.085 kcal/mol ตามลำดับ ส่วนค่า ΔG_0 ของสารกลุ่มไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 130 °C จะได้ -0.387, -0.898, -2.094, -1.965 และ-1.693 kcal/mol ตามลำดับและ ΔG_0 ของกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 130 °C จะได้ -1.365, -1.679, -1.708, -1.555 และ -1.129 kcal/mol ตามลำดับ ปรากฏว่ามีเพียงค่า ΔG_0 ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนเท่านั้น ที่ลดลงตามสภาพขั้วคอลัมน์ ส่วนสารกลุ่มไขมันเมทิลเอสเทอร์ และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ที่ได้นั้น ไม่ได้เปลี่ยนแปลงตามสภาพความเป็นขั้วของคอลัมน์ และที่อุณหภูมิ 140-200 °C ก็ให้ผลเช่นเดียวกัน จึงทำให้ยังไม่สามารถโยงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวที่เป็นองค์ประกอบของวัฏภาคนิ่งภายในคอลัมน์ หรือ สภาพความเป็นขั้วของคอลัมน์ กับค่าพลังงานอิสระ เอนทัลปี และเอนโทรปีของการถ่ายเทจากสารละลายไปสู่แก๊สโดยตรง

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 จากการศึกษาที่ผ่านมา แม้ว่าจะใช้คอลัมน์เดียวกัน ทำการหาค่าคงตัว a, b, c และ d ด้วยวิธีเดียวกันและคนเดียวกัน ค่าคงตัวทั้งสี่ที่ได้ก็ยังแตกต่างกัน เนื่องจากลักษณะสมการ (2.36) เป็นสมการเชิงระนาบ หากข้อมูลใดข้อมูลหนึ่งเบี่ยงเบนไปเพียงเล็กน้อย จะส่งผลให้ระนาบขยับทั้งระนาบ และค่าคงตัวที่ได้จะเปลี่ยนไปทั้งหมด ดังนั้นควรหาวิธีการปรับแก้ค่าคงตัว a, b, c และ d ให้สามารถใช้ได้ในค่าที่เท่ากันทุกครั้งที่ทำการหาค่าคงตัวทั้งสี่เมื่อใช้คอลัมน์เดียวกัน

5.2.2 ควรเลือกใช้ค่าเวลาคงค้างของสารตัวอย่าง (t_M) ที่คำนวณแล้วให้ค่าร้อยละความผิดพลาด (%Δ) น้อยที่สุดเพื่อความถูกต้องในการหาค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ทั้ง 4 คือ a, b, c และ d ซึ่งจะมีผลต่อความผิดพลาดในการวิเคราะห์เอกลักษณ์ และค่าพลังงานอิสระที่คำนวณได้ ดังนั้นถ้าใช้ค่า t_M ที่มีความถูกต้องก็จะทำให้การวิเคราะห์ผลมีความถูกต้องแม่นยำมากขึ้น

5.2.3 ควรเลือกใช้สารมาตรฐานที่มีความยาวโซ่ของคาร์บอนอะตอมสั้นๆ เพื่อเป็นการลดอิทธิพลของสายคาร์บอนอะตอมที่มีต่อหมู่ฟังก์ชันของสาร

5.2.4 ควรเลือกคอลัมน์ที่จะใช้ในการศึกษาที่ผลิตขึ้นโดยบริษัทเดียวกัน เนื่องจากกระบวนการและเทคนิคในการผลิตคอลัมน์ที่แตกต่างกันนั้นอาจส่งผลต่อค่าเวลาคงค้างของสารทำให้ค่า ΔG_0 ที่ได้เกิดความคลาดเคลื่อน และเลือกใช้คอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวที่มีเปอร์เซ็นต์ไม่ใกล้เคียงกันเกินไปเพื่อเปรียบเทียบผลการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนขึ้น

เอกสารอ้างอิง

1. Becerra, M. R., Fernandez-Sanchez, E., Fernandez-Torres, A., Garcia-Dominguez, J. A. and Santiuste, J. M., 1991, "Evaluation of the effect of the cyanopropyl radical on the interaction of methylene group with silicone stationary phase", **Journal of Chromatography**, Vol.547, pp. 269-282.
2. Harynuk, J., Wynne, P. M. and Marriott, P. J., 2006, "Evaluation of new stationary phases for the separation of fatty acid methyl ester", **Chromatographia** , Vol 63 , pp. 61-66.
3. Krisnangkura, K., Tancharoon, A., Konkoa, 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.
4. James, A. T. and Martin, A. J. P., 1952, "Gas Liquid Partition Chromatography: The seperation and microestimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid", **Biochemical Journal**, Vol. 50, pp. 679-690.
5. คณิต กฤษณังกูร, 2538, **แก๊สโครมาโตกราฟี**, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี,หน้า 3-121.
6. Berezkin, V. G., 1991, **Gas-Liquid-Solid Chromatography**, Marcel dekker, Inc., New York, pp. 1-4.
7. Keulemans, A. I. M., **Gas Chromatography**, The Guinn co., Inc, New York, pp. 219-226.
8. พรรณทิพย์ ห่อศรีสัมพันธ์, **Gas Chromatography-Mass Spectrometry** [Online], Available: http://www.gpo.or.thrdihtmlsgc.html, [2007, July 12].
9. Bartle, K. D. and Myer, P., 2002, "History of gas chromatography", **Trends in Analytical Chemistry**, Vol.21, pp.547-557.
10. แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม, 2534, **Principles and Techniques of Instrumental Analysis**, โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ, หน้า 830-847.
11. Jennings, W., Mittlefehldt, E. and Stremple, P., 1997, "**Analytical gas chromatography 2nd Ed.**", Academic Press, San Diego, p.17.
12. Grant, D. W., 1996, **Capillary Gas Chromatography**, John Wiley & Sons Inc., England, pp. 2-4.
13. Punrattanasin, W and Spida, C., 1997, **Gas Chromatography** [Online], Available: http://www.ewr.cee.vt.edu/environmental/tech/smprimer/gc.html, [2007, December 12].

14. Sheffield Hallam University, 2005, **Detector** [Online], Available: http://www.shu.ac.uk/school /sci/chem/tutorials/chrom/gaschrm.html,[2007,December 6].

15. Smith, R. M., 1988, **Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons Inc., England, pp. 71-87.

16. วสุพร ตันติกุลวรชัย, 2549,"**การเคลือบแคพิลลารีคอลัมน์สำหรับแก๊ส-ลิควิดโครมาโตกราฟีขึ้น ใช้เอง**", วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี,หน้า 5-6.

17. McReynolds, W. O., 1970, **Journal of Chromatographic Science**, Vol.8, pp.685.
Wray, L. W. and Roobert, F. M., 1978, "Laboratory preparation and applications of modified carbowax 20M bonded support to the gas chromatography of pesticides", **Journal of Chromatography A**, Vol.153, pp.409-421.

18. Huskins, D. J., 1997, **Gas Chromatographys as Industrial Process Analysers**, Adam Hilger Ltd., Bristol, pp. 34-38.

19. Scott, R. P.W., **Gas Chromatography** [Online], Available: http://www.chromatography-online.org, [2007, September 19].

20. Kovats, E., 1958, "Gas chromatographic chaeacterization of organic compounds: Part 1. Retention indexes of aliphatic halides, alcohols, aldehydes and ketones", **Helv. Chim. Acta** , Vol. 41, pp. 1915-1935.

21. Miwa, T. K., Micolajczak, K. L., Earle, F. R. and Wolff, I. A., 1960. "Gas chromatographic characterization of fatty acid identification constants for mono-dicarboxylic methyl ester", **Analytical Chemistry**, Vol.32, pp. 1739-1742.

22. Wood, ford. P. and vanGent, C. M., 1960, " Gas liquid chromatography of fatty acid methyester: the carbon-number as a parameter for comparison of column", **Journal Lipid Research**, Vol. 1, pp. 188-190.

23. มนตรี จุฬาวัฒนทล และคณะ, 2542, **ชีวเคมี**, ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล, หน้า 55.

24. นิธิยา รัตนาปนนท์, 2529, **วิทยาศาสตร์การอาหารของไขมันและน้ำมัน**, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, หน้า 1-60.

25. ด้วง พุธศุกร์, 2534, **ไขมันและเคมีภัณฑ์จากไขมัน**, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, หน้า 23-28.

26. Richter, B. E., Kuei, J. C., Castle, L. W., Jones, B. A., Bradshaw, J. S. and Lee, M. L., 1983, "Nonextractable cyanopropyl polysiloxane stationary phases for capillary

chromatography", **Chromatographia**, Vol. 17, pp. 570-573.

27. Dorbon, M., Lamaison, S. and Chevalier, A., 1991, "Simulated distillation of distillates on capillary columns : influence of the polarity of the stationary phase", **Journal of Chromatography** , Vol. 557, pp. 155-162.

28. Batta, A. K., Aggarwal, S. K., Mirchandani, R., Shefer, S. and Salen, G., 1992, "Capillary gas-liquid chromatographic separation of bile alcohols", **Journal of Lipid Research**, Vol. 33, pp.1403-1407.

29. Tokamolthom, J., Chen, S. T., Jeyashoke, N. and Krisnangkura, K., 2002, "Gas Chromatographic separation of R/S-α hydroxyl fatty acid esters", **Analytical Chimica Acta**, Vol. 465, pp. 299-307.

30. Melander, W., Cambell, D. E and Horvath, C., 1978, "Enthalpy-entropy compensation in Reversed-Phase Chromatography", **Journal of Chromatography**, Vol. 158, pp. 215-225.

31. Melander, W., Chen, B. K. and Horvath, C., 1979, "Mobile phase effects in Reversed-Phase Chromatography Concomitant dependence of retention on column temperature and eluent composition", **Journal of Chromatography**, Vol. 185, pp. 99-109.

32. Yonker, C.R. and Smith, R. D., 1986, "Effect of density on enthalpy and entropy of transfer of Supercritical Fluid Chromatography", **Journal of Chromatography**, Vol. 351, pp., No.2, pp. 211-218.

33. อัญชนารถ ตันจรูญ, 2538, "**การใช้ค่าเอนทัลปีของการละลายในการวิเคราะห์เอกลักษณ์สารในแก๊สโครมาโตกราฟี**", วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิตสาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 1-40.

34. Tu, C.-H. and Liu, C.-P., 1996, "Group-contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds", **Fluid Phase Equilibia**, Vol. 121, pp. 45-65.

35. อนรรฆอร ศรีไสยเพชร, กรณ์กนก อายุสุข, คณิต กฤษณังกูร และ สุภัทรา ลิลิตชาญ, 2550, "ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอเอนทัลปีของการกลายเป็นไอและเอนทัลปีของการเปลี่ยนสภาพจากสารละลายเป็นแก๊ส", **วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคนโลยี**, เล่มที่ 15, หน้า 56-72.

36. สุวิมล นิลรัตน์นิศากร, 2541, **การวิเคราะห์เอกลักษณ์สารลิปิดด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีโดยไม่ใช้สารอ้างอิง** : ผลกระทบของความยาวคอลัมน์, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 18-85.

37. Kittiratanapiboon, K., Jeyashoke, N. and Krisnangkura, K., 1998, "Forecasting retention times of fatty acid methyl ester in temperature-programed gas chromatography", **Journal of Chromatographic Science**, Vol.36, pp. 541-546.

38. ศิริศักดิ์ ประสิทธิ์สรรค์, 2544, "**ผลกระทบของแก๊สตัวพาต่อการวิเคราะห์เอกลักษณ์ลิปิดด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีโดยไม่ใช้สารอ้างอิง**", วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 87-88.

39. Aryusuk, K., 2004, "**Application of thermodynamic parameters in gas chromatographic retention and GCxGC**", Thesis for Degree of Philosophy, Biochemical Division, School of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi, pp. 146-148.

40. Guardino, X., Albaiges, J., Firpo, G., Rodriguez-Vinal, R and Gassiot, M., 1976, "Accuracy in the determination of the Kovasts retention index", **Journal of Chromatographic**, Vol.118, pp. 13-22.

ภาคผนวก

ก. ตารางค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340, RTX-2330, DB-225, BP-10 และ ZB-1

ตารางที่ ก.1 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	130 °C	135 °C	140 °C	145 °C	150 °C
16	2.976	2.774	2.619	2.495	2.397
17	3.736	3.375	3.098	2.881	2.706
18	5.007	4.361	3.87	3.497	3.19
19	7.119	5.983	5.125	4.481	3.954
20	10.694	8.695	7.174	6.068	5.168
21	16.758	13.175	10.533	8.636	7.098
22	26.578	20.599	16.019	12.829	10.199

ตารางที่ ก.2 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
16	3.915	3.605	3.355	3.157	2.994
18	5.611	4.972	4.463	4.065	3.740
19	6.976	6.057	5.331	4.768	4.312
20	8.886	7.563	6.523	5.721	5.084
22	15.329	12.576	10.438	8.823	7.554

ตารางที่ ก.3 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
12	2.928	2.798	2.693	2.609	2.535
14	3.718	3.452	3.236	3.062	2.916
16	5.140	4.606	4.180	3.839	3.559
18	7.740	6.679	5.850	5.189	4.661
20	12.626	10.497	8.869	7.588	6.597
22	22.171	17.855	14.590	12.068	10.119

ตารางที่ ก.4 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	130 °C	135 °C	140 °C	145 °C	150 °C
16	2.345	2.244	2.156	2.097	2.046
17	2.702	2.526	2.38	2.278	2.192
18	3.259	2.959	2.718	2.546	2.406
19	4.109	3.613	3.221	2.940	2.715
20	5.461	4.635	3.993	3.535	3.178
21	7.541	6.182	5.15	4.415	3.852
22	10.869	8.630	6.951	5.767	4.876

ตารางที่ ก.5 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
16	3.297	3.067	2.882	2.735	2.612
18	4.412	3.958	3.6	3.317	3.085
19	5.255	4.624	4.129	3.740	3.425
20	6.378	5.507	4.822	4.290	3.861
22	9.890	8.209	6.922	5.926	5.143

ตารางที่ ก.6 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
12	2.65	2.546	2.461	2.392	2.338
14	3.27	3.057	2.882	2.744	2.632
16	4.348	3.929	3.590	3.322	3.107
18	6.211	5.408	4.769	4.269	3.872
20	9.446	7.936	6.744	5.83	5.112
22	15.273	12.394	10.166	8.487	7.183

ตารางที่ ก.7 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	130 °C	135 °C	140 °C	145 °C	150 °C
16	7.026	6.087	5.349	4.752	4.264
17	10.253	8.651	7.394	6.397	5.596
18	15.421	12.692	10.584	8.927	7.621
19	23.636	19.057	15.533	12.815	10.69
20	36.688	28.994	23.225	18.772	15.332
21	57.302	44.530	35.076	27.840	22.324
22	89.768	68.856	53.326	41.651	32.882

ตารางที่ ก.8 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
16	10.022	8.636	7.532	6.540	5.814
18	18.493	15.406	12.981	10.852	9.293
19	25.558	20.960	17.407	14.275	12.049
20	35.494	28.743	23.55	19.012	15.790
22	69.293	54.833	43.640	34.334	27.819

ตารางที่ ก.9 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
12	4.172	3.854	3.583	3.367	3.183
14	6.676	5.923	5.290	4.803	4.370
16	11.829	10.099	8.666	7.594	6.635
18	22.330	18.470	15.289	12.980	10.932
20	43.650	35.079	28.193	23.250	18.997
22	86.890	68.189	53.130	42.745	34.239

ตารางที่ ก.10 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	130 °C	135 °C	140 °C	145 °C	150 °C
16	20.963	17.363	14.245	11.738	9.849
17	34.536	28.002	22.474	18.123	14.868
18	57.407	45.721	36.005	28.480	22.928
19	95.972	75.084	58.186	45.214	35.787
20	160.662	123.761	94.423	72.240	56.328

ตารางที่ ก.11 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
16	15.585	13.492	11.274	9.761	8.455
18	32.636	27.491	22.184	18.563	15.529
19	47.779	39.756	31.581	25.998	21.452
20	70.295	57.762	45.228	36.772	29.945
22	152.441	122.675	93.800	74.252	58.909

ตารางที่ ก.12 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
12	4.277	3.969	3.664	3.42	3.212
14	7.558	6.713	5.936	5.329	4.805
16	14.938	12.764	10.833	9.376	8.112
18	31.445	25.985	21.333	17.913	14.951
20	67.861	54.688	43.665	35.733	28.973
22	148.004	116.502	85.264	72.808	57.671

ตารางที่ ก.13 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	130 °C	135 °C	140 °C	145 °C	150 °C
16	12.573	10.342	8.86	7.552	6.501
17	20.135	16.100	13.467	11.172	9.356
18	32.900	25.688	21.031	17.038	13.926
19	54.367	41.461	33.379	26.491	21.212
20	90.528	67.731	53.518	41.733	32.803

ตารางที่ ก.14 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
16	7.707	6.711	5.907	5.269	4.743
18	14.901	12.445	10.491	8.973	7.740
19	21.284	17.445	14.452	12.121	10.253
20	30.717	24.789	20.179	16.647	13.831
22	65.145	51.182	40.493	32.406	26.135

ตารางที่ ก.15 แสดงค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ของสารมาตรฐานกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

จำนวนคาร์บอน	ค่าเวลาคงค้างไม่ปรับแก้ (unadjusted retention time; t_R)				
	180 °C	185 °C	190 °C	195 °C	200 °C
12	2.797	2.694	2.605	2.529	2.465
14	3.991	3.694	3.444	3.237	3.064
16	6.670	5.894	5.254	4.733	4.305
18	12.662	10.711	9.136	7.880	6.866
20	25.882	21.137	17.382	14.439	12.096
22	54.945	43.77	34.969	28.138	22.833

ภาคผนวก

ข. ตารางเปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน กลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ และกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์

ตารางที่ ข.1 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	130°C			135°C			140°C			145°C			150°C		
	(t_M=1.851)			(t_M= 1.864)			(t_M=1.866)			(t_M= 1.870)			(t_M= 1.876)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	2.98	2.96	-0.54	2.77	2.78	0.11	2.62	2.62	-0.08	2.50	2.49	-0.15	2.40	2.39	-0.17
17	3.74	3.71	-0.71	3.38	3.37	-0.07	3.10	3.10	-0.26	2.88	2.87	-0.42	2.71	2.70	-0.36
18	5.01	4.97	-0.84	4.36	4.36	-0.10	3.87	3.86	-0.25	3.50	3.48	-0.60	3.19	3.20	-0.39
19	7.12	7.07	-0.70	5.98	5.99	-0.01	5.13	5.12	-0.18	4.48	4.45	-0.64	3.95	3.94	-0.33
20	10.69	10.60	-0.92	8.70	8.67	-0.31	7.17	7.16	- 0.16	6.07	6.02	-0.76	5.17	5.15	-0.29
21	16.76	16.50	-1.52	13.18	13.11	-0.52	10.53	10.50	- 0.35	8.64	8.55	-1.05	7.10	7.08	-0.31
22	26.58	26.41	-0.65	20.60	20.44	-0.78	16.02	15.93	- 0.55	12.83	12.60	-1.77	10.20	10.13	-0.70

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ

%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.1) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.1 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.23 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 1.77

ตารางที่ ข.2 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=2.138)			(t_M= 2.120)			(t_M=2.103)			(t_M= 2.093)			(t_M= 2.088)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	3.92	3.91	-0.22	3.61	3.60	-0.05	3.36	3.35	-0.09	3.16	3.15	-0.16	2.99	2.99	-0.10
18	5.61	5.58	-0.48	4.97	4.96	-0.26	4.46	4.45	-0.24	4.07	4.05	-0.35	3.74	3.73	-0.28
19	6.98	6.95	-0.39	6.06	6.05	-0.15	5.33	5.33	-0.12	4.77	4.76	-0.28	4.31	4.30	-0.25
20	8.89	8.85	-0.36	7.56	7.55	-0.12	6.52	6.52	- 0.03	5.72	5.71	-0.15	5.08	5.07	-0.23
22	15.33	15.23	-0.66	12.58	12.52	-0.43	10.44	10.41	- 0.24	8.82	8.78	-0.44	7.55	7.51	-0.55

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ

%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.2) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.2 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.10 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 0.66

ตารางที่ ข.3 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=2.041)			(t_M= 2.035)			(t_M=2.035)			(t_M= 2.038)			(t_M= 2.036)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
12	2.93	2.93	0.00	2.80	2.60	-0.03	2.69	2.69	0.04	2.61	2.61	0.06	2.54	2.53	-0.06
14	3.72	3.69	-0.75	3.45	3.43	-0.70	3.24	3.22	-0.52	3.06	3.05	-0.40	2.92	2.90	-0.05
16	5.14	5.12	-0.64	4.61	4.58	-0.55	4.18	4.16	-0.40	3.84	3.83	-0.32	3.56	3.54	-0.05
18	7.74	7.74	-0.02	6.68	6.69	0.13	5.85	5.86	0.16	5.19	5.20	0.20	4.66	4.65	-0.15
20	12.63	12.64	-0.12	10.50	10.54	0.38	8.87	8.91	0.43	7.59	7.63	0.51	6.60	6.59	-0.12
22	22.17	21.75	-1.90	17.86	17.86	-1.58	14.59	14.39	- 1.41	12.07	11.92	-1.26	10.12	9.96	-1.62

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ

%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.3) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.3 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.42 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 1.90

ตารางที่ ข.4 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	130°C			135°C			140°C			145°C			150°C		
	(t_M=1.713)			(t_M= 1.723)			(t_M=1.724)			(t_M= 1.734)			(t_M= 1.741)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	2.35	2.34	-0.24	2.24	2.24	-0.06	2.16	2.15	-0.08	2.10	2.10	-0.10	2.05	2.04	-0.10
17	2.70	2.69	-0.45	2.53	2.52	-0.18	2.38	2.38	-0.26	2.28	2.24	-0.24	2.19	2.19	-0.23
18	3.26	3.24	-0.70	2.96	2.95	-0.32	2.72	2.71	-0.25	2.55	2.54	-0.32	2.41	2.40	-0.36
19	4.11	4.09	-0.51	3.61	3.61	-0.16	3.22	3.22	-0.05	2.94	2.93	-0.21	2.72	2.71	-0.30
20	5.46	5.42	-0.81	4.64	4.62	-0.38	3.99	3.99	- 0.16	3.54	3.53	-0.30	3.18	3.16	-0.48
21	7.54	7.49	-0.70	6.18	6.17	-0.20	5.15	5.15	- 0.35	4.42	4.41	-0.20	3.85	3.83	-0.48
22	10.87	10.72	-1.38	8.63	8.55	-0.89	6.95	6.91	- 0.55	5.77	5.72	-0.77	4.88	4.82	-1.13

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.4) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.4 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.15 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 1.38

ตารางที่ ข.5 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=1.862)			(t_M= 1.868)			(t_M=1.874)			(t_M= 1.877)			(t_M= 1.881)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	3.33	3.32	-0.26	3.10	3.09	-0.28	2.88	2.90	0.46	2.74	2.74	0.21	2.61	2.62	0.10
18	4.47	4.45	-0.51	4.00	3.99	-0.40	3.60	3.62	0.58	3.32	3.33	0.31	3.09	3.09	0.18
19	5.33	5.31	-0.52	4.69	4.67	-0.46	4.13	4.16	0.72	3.74	3.76	0.43	3.43	3.43	0.26
20	6.49	6.45	-0.68	5.59	5.56	-0.48	4.82	4.86	0.83	4.29	4.31	0.51	3.86	3.88	0.36
22	10.10	10.01	-0.95	8.35	8.30	-0.62	6.92	6.99	0.91	5.93	5.97	0.65	5.14	5.17	0.48

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.5) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.5 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.10 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 0.95

ตารางที่ ข.6 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=1.825)			(t_M= 1.836)			(t_M=1.848)			(t_M= 1.858)			(t_M= 1.872)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
12	2.65	2.65	-0.07	2.55	2.55	0.00	2.46	2.46	0.07	2.39	2.39	-0.03	2.34	2.34	-0.04
14	3.27	3.26	-0.27	3.06	3.05	-0.16	2.88	2.88	0.00	2.74	2.74	-0.16	2.63	2.63	-0.17
16	4.35	4.33	-0.39	3.93	3.93	-0.25	3.59	3.59	-0.06	3.32	3.32	-0.21	3.12	3.10	-0.24
18	6.21	6.20	-0.20	5.41	5.41	-0.06	4.77	4.76	0.12	4.27	4.27	-0.06	3.87	3.87	-0.15
20	9.45	9.46	0.11	7.94	7.94	0.17	6.74	6.77	0.42	5.83	5.84	0.15	5.11	5.11	-0.01
22	15.27	15.14	-0.85	12.39	12.39	-0.68	10.17	10.13	- 0.33	8.49	8.44	-0.58	7.18	7.14	-0.67

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.6) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ RTX-2330 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.6 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.13 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 0.85

ตารางที่ ข.7 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	130°C			135°C			140°C			145°C			150°C		
	(t_M=1.472)			(t_M= 1.538)			(t_M=1.598)			(t_M= 1.630)			(t_M= 1.650)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	7.03	6.97	-0.87	6.09	6.12	0.55	5.35	5.42	1.34	4.75	4.78	0.53	4.26	4.23	-0.70
17	10.25	10.19	-0.62	8.65	8.72	0.82	7.39	7.52	1.69	6.40	6.45	0.78	5.60	5.56	-0.64
18	15.42	15.31	-0.72	12.69	12.80	0.85	10.58	10.77	1.74	8.93	9.00	0.85	7.62	7.57	-0.72
19	23.64	23.44	-0.85	19.06	19.19	0.71	15.53	15.80	1.72	12.82	12.92	0.78	10.69	10.60	-0.82
20	36.69	36.33	-0.97	28.99	29.21	0.76	23.23	23.60	1.59	18.77	18.90	0.70	15.33	15.20	-0.89
21	57.30	56.80	-0.87	44.53	44.93	0.89	35.08	35.67	1.68	27.84	28.07	0.82	22.32	22.15	-0.80
22	89.77	89.29	-0.53	68.86	69.55	1.01	53.33	54.36	1.95	41.65	42.10	1.08	32.88	32.66	-0.68

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ

%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.7) นี้ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.7 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 1.04 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 1.95

ตารางที่ ข.8 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=1.493)			(t_M= 1.593)			(t_M=1.581)			(t_M= 1.671)			(t_M= 1.750)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	10.02	10.01	-0.17	8.64	8.82	2.10	7.53	7.31	-2.92	6.54	6.54	-0.06	5.81	5.86	0.81
18	18.49	18.49	-0.03	15.41	15.75	2.20	12.98	12.60	-2.91	10.85	10.86	-0.07	9.29	9.38	0.92
19	25.56	25.51	-0.21	20.96	21.40	2.11	17.41	16.87	-3.11	14.28	14.30	0.17	12.05	12.14	0.77
20	35.49	35.42	-0.20	28.74	29.30	2.01	23.55	22.78	-3.28	19.01	19.03	0.07	15.79	15.91	0.73
22	69.29	69.23	-0.09	54.83	55.91	1.97	43.64	42.35	-2.96	34.33	34.45	0.34	27.82	28.02	0.71

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.8) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.8 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.77 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 3.28

ตารางที่ ข.9 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22}ที่แยกบนคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=1.841)			(t_M= 1.786)			(t_M=1.777)			(t_M= 1.764)			(t_M= 1.739)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
12	4.17	4.19	0.44	3.85	3.87	0.49	3.58	3.59	0.06	3.37	3.34	-0.86	3.18	3.21	0.91
14	6.68	6.73	0.87	5.92	5.98	0.93	5.29	5.32	0.60	4.80	4.77	-0.64	4.37	4.43	1.39
16	11.83	11.92	0.75	10.10	10.19	0.85	8.67	8.73	0.69	7.59	7.53	-0.82	6.64	6.73	1.48
18	22.33	22.48	0.67	18.47	18.59	0.65	15.29	15.40	0.72	12.98	12.84	-1.07	10.93	11.08	1.38
20	43.65	44.00	0.81	35.08	35.38	0.88	28.19	28.48	1.02	23.25	23.05	-0.84	19.00	19.30	1.59
22	86.89	87.86	1.12	68.19	68.95	1.12	53.13	54.13	1.88	42.75	42.71	-0.09	34.24	34.82	1.70

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.9) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ DB-225 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.9 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 1.0 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 1.88

ตารางที่ ข.10 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	130°C			135°C			140°C			145°C			150°C		
	(t_M=1.079)			(t_M= 1.204)			(t_M=1.342)			(t_M= 1.377)			(t_M= 1.450)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	20.96	20.61	-1.68	17.36	17.35	-0.09	14.25	14.77	3.66	11.74	11.73	-0.10	9.85	9.69	-1.58
17	34.54	33.95	-1.70	28.00	28.01	0.03	22.47	23.35	3.87	18.12	18.13	0.10	14.87	14.63	-1.63
18	57.41	56.39	-1.77	45.72	45.71	-0.02	36.01	37.40	3.89	28.48	28.48	0.00	22.93	22.51	-1.83
19	95.97	94.16	-1.89	75.08	75.11	0.04	58.19	60.45	3.89	45.21	45.24	0.05	35.79	35.11	-1.90
20	160.66	157.71	-1.84	123.76	123.92	0.13	94.42	98.21	4.02	72.24	72.36	0.16	56.33	55.25	-1.92

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ

%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.10) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.10 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 1.39 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 3.89

ตารางที่ ข.11 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=1.283)			(t_M= 1.328)			(t_M=1.438)			(t_M= 1.497)			(t_M= 1.535)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	15.59	15.82	1.54	13.49	13.18	-2.34	11.27	11.59	2.79	9.76	9.90	1.43	8.46	8.42	-0.41
18	32.64	33.26	1.92	27.49	26.84	-2.36	22.18	22.85	3.02	18.56	18.87	1.66	15.53	15.49	-0.23
19	47.78	48.71	1.95	39.76	38.77	-2.48	31.58	32.54	3.05	26.00	26.48	1.86	21.45	21.41	-0.20
20	70.30	71.62	1.88	57.76	56.27	-2.58	45.23	46.62	3.07	36.77	37.42	1.77	29.95	29.83	-0.37
22	152.44	155.96	2.31	122.68	119.65	-2.46	93.80	96.75	3.15	74.25	75.78	2.05	58.91	58.90	-0.01

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.11) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.11 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 2.95 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 3.15

ตารางที่ ข.12 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=1.562)			(t_M= 1.615)			(t_M=1.491)			(t_M= 1.666)			(t_M= 1.697)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
12	4.28	4.37	2.06	3.97	4.06	2.25	3.66	3.40	-7.22	3.42	3.48	1.67	3.21	3.27	1.77
14	7.56	7.77	2.76	6.71	6.92	3.06	5.94	5.56	-6.42	5.33	5.45	2.28	4.81	4.92	2.43
16	14.94	15.30	2.39	12.76	13.13	2.83	10.83	10.15	-6.36	9.37	9.57	2.12	8.11	8.31	2.48
18	31.45	31.96	1.64	25.99	26.60	2.36	21.33	19.92	-6.64	17.91	18.19	1.56	14.95	15.27	2.14
20	67.86	68.85	1.46	54.69	55.84	2.11	43.67	40.73	-6.73	35.73	36.20	1.31	28.97	29.55	1.98
22	148.00	150.51	1.69	116.50	119.32	2.42	85.26	85.03	-0.27	72.81	73.83	1.41	57.67	58.84	2.02

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.12) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ BP-10 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.12 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.26 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 7.22

ตารางที่ ข.13 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน (*n*-alkanes) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	130°C			135°C			140°C			145°C			150°C		
	(t_M=1.510)			(t_M= 1.557)			(t_M=1.582)			(t_M= 1.647)			(t_M= 1.693)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	12.57	12.50	-0.58	10.34	10.44	0.94	8.86	8.70	-1.82	7.55	7.52	-0.40	6.50	6.51	0.11
17	20.14	19.99	-0.72	16.10	16.29	1.16	13.47	13.22	-1.82	11.17	11.13	-0.38	9.36	9.37	0.10
18	32.90	32.59	-0.96	25.69	25.98	1.14	21.03	20.62	-1.94	17.04	16.95	-0.49	13.93	13.92	-0.07
19	54.37	53.77	-1.11	41.46	42.06	1.44	33.38	32.73	-1.95	26.49	26.35	-0.52	21.21	21.17	-0.20
20	90.53	89.38	-1.27	67.73	68.72	1.46	53.52	52.53	-1.85	41.73	41.73	-0.49	32.80	32.72	-0.24

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.13) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.13 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.65 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 1.95

ตารางที่ ข.14 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) C_{16}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M=1.631)			(t_M= 1.700)			(t_M=1.745)			(t_M= 1.776)			(t_M= 1.817)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
16	7.71	7.65	-0.75	6.71	6.76	0.71	5.91	5.95	0.76	5.27	5.26	-0.15	4.74	4.73	-0.24
18	14.90	14.80	-0.68	12.45	12.55	0.85	10.49	10.60	1.00	8.97	8.97	-0.05	7.74	7.72	-0.24
19	21.28	21.11	-0.82	17.45	17.59	0.84	14.45	14.58	0.90	12.12	12.11	-0.09	10.25	10.22	-0.32
20	30.72	30.45	-0.89	24.79	24.98	0.75	20.18	20.36	0.92	16.65	16.62	-0.15	13.83	13.78	-0.38
22	65.15	64.68	-0.71	51.18	51.63	0.87	40.49	40.91	1.04	32.41	32.42	0.04	26.14	26.05	-0.33

t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ

%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.14) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.14 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.42 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ 1.04

ตารางที่ ข.15 เปรียบเทียบค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณกับค่าเวลาคงค้างจากการทดลองของสารกลุ่มไขมันแอลกอฮอล์ (fatty alcohols) C_{12}-C_{22} ที่แยกบนคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

Z	Temperature														
	180°C			185°C			190°C			195°C			200°C		
	(t_M= 1.809)			(t_M= 1.839)			(t_M=1.862)			(t_M= 1.878)			(t_M=1.894)		
	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ	Exp	Cal	%Δ
12	2.80	2.79	-0.27	2.69	2.69	0.01	2.61	2.61	0.10	2.53	2.53	-0.06	2.47	2.46	-0.14
14	4.00	3.99	-0.08	3.69	3.70	0.22	3.44	3.46	0.31	3.24	3.24	-0.07	3.06	3.06	-0.08
16	6.67	6.65	-0.29	5.89	5.90	0.06	5.25	5.26	0.20	4.73	4.73	-0.05	4.31	4.30	-0.23
18	12.66	12.57	-0.74	10.71	10.68	-0.30	9.14	9.13	-0.07	7.88	7.86	-0.30	6.87	6.83	-0.48
20	25.88	25.72	-0.63	21.14	21.10	-0.20	17.38	17.39	0.03	14.44	14.41	-0.22	12.10	12.05	-0.36
22	54.95	54.94	-0.01	43.77	43.79	0.04	34.97	35.03	0.16	28.14	28.13	-0.01	22.83	22.79	-0.20

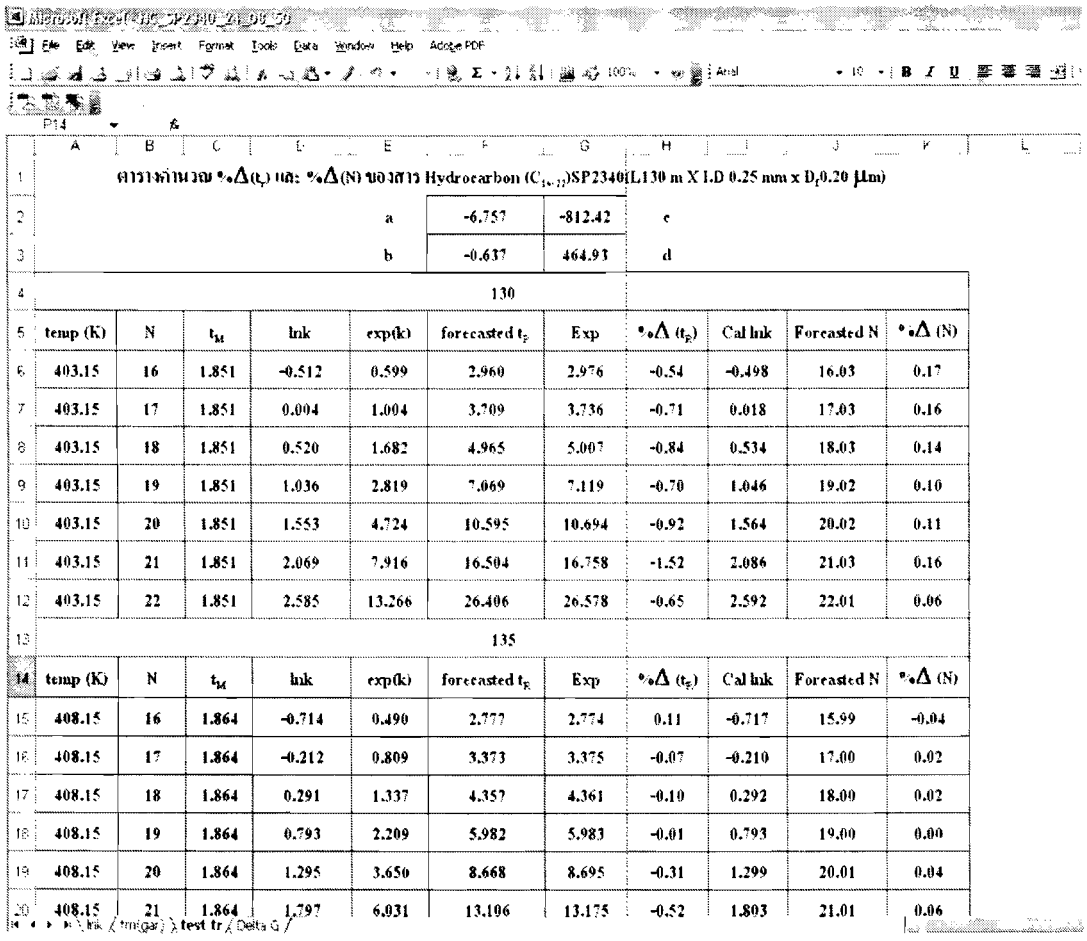
t_M เป็นค่าคำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ [40] Exp เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง Cal เป็นค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ
%Δ เป็นค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำสมการ (4.15) ไปทำนายค่าเวลาคงค้างสารที่ชะออกจากคอลัมน์ ZB-1 ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลแสดงดังตารางที่ ข.15 ผลการทำนายให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงสุด 0.09 นาทีหรือคิดเป็นร้อยละ0.74

ภาคผนวก

ค. แสดงหน้าจอโปแกรม Microsoft Excel Version 8.0 ที่ใช้ในการคำนวณหาค่าเวลาคงค้างและจำนวนคาร์บอนของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างในการคำนวณค่าเวลาคงค้างและจำนวนคาร์บอนของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	การคำนวณ %Δ(t_F) และ %Δ(N) ของสาร Hydrocarbon (C_{14-22})SP2340(L130 m X I.D 0.25 mm x D_f0.20 μm)										
2					a	-6.757	-812.42	e			
3					b	-0.637	464.93	d			
4	130										
5	temp (K)	N	t_M	lnk	exp(k)	forecasted t_F	Exp	%Δ (t_F)	Cal lnk	Forcasted N	%Δ (N)
6	403.15	16	1.851	-0.512	0.599	2.960	2.976	-0.54	-0.498	16.03	0.17
7	403.15	17	1.851	0.004	1.004	3.709	3.736	-0.71	0.018	17.03	0.16
8	403.15	18	1.851	0.520	1.682	4.965	5.007	-0.84	0.534	18.03	0.14
9	403.15	19	1.851	1.036	2.819	7.069	7.119	-0.70	1.046	19.02	0.10
10	403.15	20	1.851	1.553	4.724	10.595	10.694	-0.92	1.564	20.02	0.11
11	403.15	21	1.851	2.069	7.916	16.504	16.758	-1.52	2.086	21.03	0.16
12	403.15	22	1.851	2.585	13.266	26.406	26.578	-0.65	2.592	22.01	0.06
13	135										
14	temp (K)	N	t_M	lnk	exp(k)	forecasted t_F	Exp	%Δ (t_F)	Cal lnk	Forcasted N	%Δ (N)
15	408.15	16	1.864	-0.714	0.490	2.777	2.774	0.11	-0.717	15.99	-0.04
16	408.15	17	1.864	-0.212	0.809	3.373	3.375	-0.07	-0.210	17.00	0.02
17	408.15	18	1.864	0.291	1.337	4.357	4.361	-0.10	0.292	18.00	0.02
18	408.15	19	1.864	0.793	2.209	5.982	5.983	-0.01	0.793	19.00	0.00
19	408.15	20	1.864	1.295	3.650	8.668	8.695	-0.31	1.299	20.01	0.04
20	408.15	21	1.864	1.797	6.031	13.106	13.175	-0.52	1.803	21.01	0.06

รูปที่ ค.1 แสดง worksheet ของ Microsoft Excel Version 8.0 ที่ใช้ในการคำนวณหาค่าเวลาคงค้างและจำนวนคาร์บอนของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่แยกบนคอลัมน์ SP-2340 ที่อุณหภูมิ 130-150 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ ค.1 ในแต่ละคอลัมน์หมายถึง

คอลัมน์ A : อุณหภูมิของคอลัมน์ในหน่วยองศาเคลวิน

คอลัมน์ B : จำนวนคาร์บอนของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน

คอลัมน์ C : ค่าเวลาคงค้างของสาร (t_M) คำนวณโดยวิธีของ Guardino และคณะ

คอลัมน์ D : ค่าลอการีทึมธรรมชาติของ retention factor

คอลัมน์ E : ค่า Exponential ของ retention factor

คอลัมน์ F : ค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณ

คอลัมน์ G : ค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการทดลอง

คอลัมน์ H : ค่าร้อยละความผิดพลาดของค่าเวลาคงค้างที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

คอลัมน์ I : ค่าลอการีทึมธรรมชาติของ retention factor ที่ได้จากการคำนวณ

คอลัมน์ J : จำนวนคาร์บอนที่ได้จากการคำนวณ

คอลัมน์ K : ค่าร้อยละความผิดพลาดของจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

และในการคำนวณจะต้องมีการป้อนข้อมูลต่างๆ ดังนี้

1. ค่าคงตัว a, b, c และ d : ป้อนค่าช่อง F3 F4 G3 และ G4 ตามลำดับ
2. ค่าเวลาคงค้างของสาร (t_M) : ป้อนค่าในคอลัมน์ C ในแต่ละอุณหภูมิของการทดลอง
3. ค่าเวลาคงค้างของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน : ป้อนค่าในคอลัมน์ G ของแต่ละจำนวนคาร์บอนในแต่ละอุณหภูมิของการทดลอง

เมื่อป้อนข้อมูลทั้งหมดแล้วโปรแกรม Microsoft Excel Version 8.0 จะทำการคำนวณค่าเวลาคงค้างและจำนวนคาร์บอนของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน เพื่อความสะดวกในการเก็บข้อมูล จึงได้แสดงค่าที่คำนวณได้ในคอลัมน์ F และ J ตามลำดับ

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นางสาว สุนิสา ภูติภิณโยวัฒน์
วัน เดือน ปีเกิด	4 เมษายน 2526
ประวัติการศึกษา	
ระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาชีววิทยา มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ พ.ศ.2547
ระดับปริญญาโท	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีชีวเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยรพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ.2550
ทุนการศึกษาหรือทุนวิจัย	-
ประวัติการทำงาน	-
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์	สุนิสา ภูติภิณโยวัฒน์, 2551, “ค่าเวลาคงค้างของลิปิดในคอลัมน์ที่มีเปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆกัน”, **วารสารการประชุมทางวิชาการ เสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา ครั้งที่ 10 ประจำปี 2551 บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น**

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ข้อตกลงว่าด้วยการโอนสิทธิในทรัพย์สินทางปัญญาของนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา

วันที่ 18 เดือน เมษายน พ.ศ. 2551

ข้าพเจ้า นางสาวสุนิสา ภูติภิณโยวัฒน์ รหัสประจำตัว 49402311 เป็นนักศึกษาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ระดับ ปริญญาโท สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี อยู่บ้านเลขที่ 59/3 หมู่ที่ 4 ตำบลทวีวัฒนา อำเภอไทรน้อย จังหวัดนนทบุรี รหัสไปรษณีย์ 11150 เป็น "ผู้โอน" ขอโอนสิทธิในทรัพย์สินทางปัญญาให้ไว้กับมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี โดยมี รศ.นฤมล จียโชค ตำแหน่ง คณบดี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี เป็นตัวแทน "ผู้รับโอน" สิทธิในทรัพย์สินทางปัญญาและมีข้อตกลงดังนี้

1. ข้าพเจ้าได้จัดทำวิทยานิพนธ์เรื่อง ค่าเวลาคงค้างของลิปิดในคอลัมน์ที่มี่เปอร์เซ็นต์ไซยาโนโพรพิวต่างๆกันซึ่งอยู่ในความควบคุมของ รศ.ดร.คณิต กฤษณังกูร อาจารย์ที่ปรึกษา และ ดร.คณิศา กิตติรัตนไพบูลย์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมตามพระราชบัญญัติลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 และถือว่าเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

2. ข้าพเจ้าตกลงโอนลิขสิทธิ์จากผลงานทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากการสร้างสรรค์ของข้าพเจ้าในวิทยานิพนธ์ให้กับมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ตลอดอายุแห่งการคุ้มครองลิขสิทธิ์ตามพระราชบัญญัติลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 ตั้งแต่วันที่ได้รับอนุมัติโครงร่างวิทยานิพนธ์จากมหาวิทยาลัย

3. ในกรณีที่ข้าพเจ้าประสงค์จะนำวิทยานิพนธ์ไปใช้ในการเผยแพร่ในสื่อใด ๆ ก็ตาม ข้าพเจ้าจะต้องระบุว่าวิทยานิพนธ์เป็นผลงานของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีทุกครั้งที่มีการเผยแพร่

4. ในกรณีที่ข้าพเจ้าประสงค์จะนำวิทยานิพนธ์ไปเผยแพร่ หรือให้ผู้อื่นทำซ้ำ หรือดัดแปลงหรือเผยแพร่ต่อสาธารณชนหรือกระทำการอื่นใดตามพระราชบัญญัติลิขสิทธิ์ พ.ศ. 2537 โดยมีค่าตอบแทนในเชิงธุรกิจ ข้าพเจ้าจะกระทำได้เมื่อได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีก่อน

5. ในกรณีที่ข้าพเจ้าประสงค์จะนำข้อมูลจากวิทยานิพนธ์ไปประดิษฐ์ หรือพัฒนาต่อยอดเป็นสิ่งประดิษฐ์หรืองานทรัพย์สินทางปัญญาประเภทอื่น ภายในระยะเวลาสิบ (10) ปีนับ

จากวันลงนามในข้อตกลงฉบับนี้ ข้าพเจ้าจะกระทำได้เมื่อได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีมีสิทธิในทรัพย์สินทางปัญญานั้น พร้อมกับได้รับชำระค่าตอบแทนการอนุญาตให้ใช้สิทธิดังกล่าวรวมถึงการจัดสรรผลประโยชน์อันพึงเกิดขึ้นจากส่วนใดส่วนหนึ่งหรือทั้งหมดของวิทยานิพนธ์ในอนาคตโดยให้เป็นไปตามระเบียบสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ว่าด้วยการบริหารผลประโยชน์อันเกิดจากทรัพย์สินทางปัญญา พ.ศ. 2538

6. ในกรณีที่มีผลประโยชน์เกิดขึ้นจากวิทยานิพนธ์ หรืองานทรัพย์สินทางปัญญาอื่นที่ข้าพเจ้าทำขึ้น โดยมีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีเป็นเจ้าของข้าพเจ้าจะมีสิทธิได้รับการจัดสรรผลประโยชน์ อันเกิดจากทรัพย์สินทางปัญญาดังกล่าวตามอัตราที่กำหนดไว้ในระเบียบมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีว่าด้วยการบริหารผลประโยชน์อันเกิดจากทรัพย์สินทางปัญญา พ.ศ. 2538

ลงชื่อ.....ผู้โอนสิทธิ
(นางสาวสุนิสา ภูติภิณโยวัฒน์)
นักศึกษา

ลงชื่อ.....ผู้รับโอนสิทธิ
(รศ.นฤมล จียโชค)
คณบดี

ลงชื่อ.....พยาน
(รศ.ดร.คณิต กฤษณังกูร)

ลงชื่อ.....พยาน
(ดร.คณิศา กิตติรัตนไพบูลย์)