

โปรแกรมสำหรับจำลองฟลักโพรไฟล์ในเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

พลาธิป คัคโนภาส* และ สมเกียรติ์ สุกางโสง

ภาควิชาเคมี-ฟิสิกส์ โรงเรียนนายเรืออากาศนวมินทกษัตริยาธิราช

999 หมู่ 5 ทางหลวงแผ่นดินหมายเลข 2224 ตำบลมิตรภาพ อำเภอมวกเหล็ก จังหวัดสระบุรี 18180

รับบทความ 11 มิถุนายน 2567 แก้ไขบทความ 3 กุมภาพันธ์ 2568 ตอรับบทความ 11 มีนาคม 2568

บทคัดย่อ

แก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เป็นเทคนิคที่มีความแม่นยำและมีประสิทธิภาพ ใช้เพื่อระบุองค์ประกอบและวิเคราะห์เชิงปริมาณสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่ายหรือกึ่งระเหย เช่น น้ำหอม เครื่องเทศ น้ำมันเชื้อเพลิง และสารที่ปะปนอยู่ในอากาศ เพื่อให้การวิเคราะห์ตัวอย่างมีประสิทธิภาพและลดสัญญาณรบกวน ตัวแปรใน GC เช่น ชนิดคอลัมน์ ความยาวคอลัมน์ รัศมีคอลัมน์ อัตราการไหลของแก๊สพา และอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิต้องเป็นค่าที่เหมาะสมกับตัวอย่างนั้นๆ จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อพัฒนาโปรแกรมสำหรับจำลองผลการวิเคราะห์ของสารประกอบด้วยเทคนิค GC โดยอาศัยทฤษฎี linear solvation energy relation (LSER) และ time summation model เพื่อจำลองรีเทนชันไทม์ (retention time, t_R) และใช้ทฤษฎีความสูงเพลตเพื่อจำลองความกว้างของฐานพีก (σ) ใช้สมการเกาส์เซียนเพื่อจำลองความเข้มของแต่ละพีกในโครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยระบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal) และระบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการวิเคราะห์ (temperature program) โดยใช้ Microsoft Excel และแสดงผลในรูปของโครมาโทแกรมสองมิติ จากนั้นนำโครมาโทแกรมของสารประกอบที่ได้จากการจำลองเปรียบเทียบกับ 2 ผลงานวิจัยที่ศึกษาการแยกสาร *n*-alkane ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยใช้ระบบ temperature program ที่ได้รับการตีพิมพ์ ผลที่ได้จากการเปรียบเทียบนี้ถูกแสดงด้วยพลอตสหสัมพันธ์ (Correlation plot) ระหว่างค่ารีเทนชันไทม์ที่ได้จากแบบจำลองและจากการทดลองเป็นเส้นตรงด้วยค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เป็น 0.9532 และ 0.9896

คำสำคัญ : แก๊สโครมาโทกราฟี; การจำลอง; แก๊สโครมาโทแกรม

A Program for Simulation of Peak Profile in Gas Chromatography

Palathip Kakanopas* and Somkiat Sukanghong

Department of Chemistry-Physics, Navaminda Kasatriyadhiraj Royal Air Force Academy
999 Moo 5, National Highway 2224, Mittraphap, Muak Lek District, Saraburi 18180

Received 11 June 2024; Revised 3 February 2025; Accepted 11 March 2025

Abstract

Gas chromatography (GC) is a precise and effective technique that is used to identify chemical compositions of samples of compounds and quantitatively analyze volatile organic compounds or semi-volatile organic ones, such as fragrances, spices, fuel, and substances in the air. To effectively analyze samples of compounds and reduce interference, the parameters in GC (e.g., a column type, a column length, a column radius, a gas flow rate, and a rate of temperature increase) must be optimized to fit such compounds. This research aims to develop the program for simulating the analysis results of the compounds by using linear solvation energy relationship (LSER) and time summation model to simulate retention time (t_R). Plate Height Theory was used to simulate a peak width (σ). Gaussian equation was used to simulate peak intensity for each chromatogram peak in both isothermal process and temperature program. The analysis was conducted through Microsoft Excel and the results were shown in the form of a two-dimensional chromatogram. Theoretical findings from the chromatogram simulation of the compounds were compared with 2 published research, that study about the separation of *n*-alkane through the temperature-programmed GC. Results of the present study show that good linearity with correlation coefficient ($R^2 = 0.9532$ and 0.9896) from the correlation plot between simulated t_R and experimental t_R were achieved.

Keywords : Gas chromatography; Simulation; Gas chromatogram

* Corresponding Author. Tel.: +668 7038 0531, E-mail Address: palathip_ka@rtaf.mi.th

1. บทนำ

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างสูงสำหรับวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณสำหรับสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile organic compound) และสารประกอบอินทรีย์กึ่งระเหย (Semi volatile organic compound) เช่น วิเคราะห์แก๊สธรรมชาติ สารเจือปนในแก๊สต่างๆ (Impurity gases) วิเคราะห์สารประกอบต่างๆ เช่น สารประกอบไนโตรเจน สารประกอบซัลเฟอร์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ยาฆ่าแมลง ยาปราบศัตรูพืช วิเคราะห์สารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม เช่น มลพิษในอากาศ (CO NO_2 และ SO_2) มลพิษในน้ำ (Aldrin Heptachlor DDT และ BHC) มลพิษทางดิน (PAHs) เป็นต้น [1]-[3] โดยหลักการแยกของเทคนิคดังกล่าวจะอาศัยอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างเฟสนิ่ง (Stationary phase) คือ สารที่เคลือบหรือบรรจุอยู่ในคอลัมน์ (Column) และเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) หรือแก๊สพา (carrier gas) คือแก๊สที่พาไอระเหยของสารตัวอย่างเข้าสู่คอลัมน์เพื่อเกิดการแยกและไปยังตัวตรวจวัด แก๊สพาที่นิยมใช้กันทั่วไปคือแก๊สฮีเลียม มีการให้ความร้อนแก่คอลัมน์ด้วยตู้ควบคุมอุณหภูมิทำให้เกิดกระบวนการแยกในคอลัมน์ จากนั้นจึงเคลื่อนที่เข้าสู่ตัวตรวจวัด (Detector) และแสดงผลออกมาในรูปโครมาโทแกรม (Chromatogram) แต่การได้มาของโครมาโทแกรมที่สามารถอ่านผลได้อย่างชัดเจนจะต้องมีการเตรียมตัวอย่างก่อนฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี และต้องปรับพารามิเตอร์ต่างๆให้เหมาะสมกับการวิเคราะห์ในแต่ละครั้ง (Optimization) เช่น ชนิดของคอลัมน์ ความยาวคอลัมน์ (Column length) อัตราการไหลของแก๊สพา (Flow rate) อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (Heat rate) และชนิดของตัวตรวจวัด (Detector) เป็นต้น จะเห็นว่ามีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ ดังนั้นหากต้องปรับที่ละพารามิเตอร์เพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุด จะส่งผลให้แต่ละการทดลองใช้เวลานาน สิ้นเปลืองสารเคมีและต้นทุนในการวิเคราะห์จะสูงขึ้นอย่างมาก

Y. Polyakova et al. (2008) [4] ได้นำเสนอ Quantitative structure retention relationship (QSRR) เป็นทฤษฎีในการอธิบายโครงสร้างและคุณสมบัติต่างๆทางเคมีโดยใช้ค่าคงที่ ซึ่งได้มาจากกระบวนการทางคณิตศาสตร์ในการคำนวณลักษณะโมเลกุล (Molecular descriptors) ทฤษฎีนี้จะกำหนดลักษณะโมเลกุลโดยการแปลงคุณสมบัติทางเคมีที่หลากหลาย (ได้แก่ รูปร่าง ฟังก์ชันคลื่น พลังงานศักย์ และ คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์) ให้เป็นค่าเฉพาะของโมเลกุลนั้นๆ กล่าวคือความแตกต่างของพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG) ของสารแต่ละชนิดที่กระจายตัวอยู่ระหว่างสารละลายบนเฟสคงที่และเฟสเคลื่อนที่ จะมีคุณสมบัติทางกายภาพเฉพาะตัว แตกต่างกันไปตามโครงสร้าง ดังนั้นวิธี QSRR ที่ศึกษาเกี่ยวกับ ΔG จึงสามารถนำมาใช้ในการประมาณค่า t_R

S. Pojjanapompun et al. (2008) [5] ได้เสนอแนวทางการจำลองฟังก์ชันโพรไฟล์ในเทคนิค GC ด้วยหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Gibbs energy additivity method) ซึ่งสามารถใช้หาความสัมพันธ์ระหว่าง t_R กับคุณสมบัติต่างๆของสารประกอบ จุดแข็งของวิธีนี้อยู่ที่ความแม่นยำจากการปรับค่าเส้นโค้ง (Curve fitting) โดยใช้ค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์จำนวน 6 ค่า อย่างไรก็ตาม การคำนวณ t_R จากค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์ยังไม่ได้รับการนำมาใช้ในวงกว้าง เนื่องจากมีฐานข้อมูลที่จำกัดและความซับซ้อนในการสร้างฐานข้อมูล (เช่น การจำลองโครมาโทแกรมของสารประกอบ 10 ชนิด ด้วยคอลัมน์ 10 แบบ ต้องใช้ค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกส์ถึง 100 ชุด)

ทฤษฎี Linear solvation energy relationship (LSER) [6] จึงถูกพัฒนาเพื่อศึกษาอันตรกิริยา ระหว่างเฟสนิ่ง และเฟสเคลื่อนที่ โดยการนำโมเลกุลของสารอินทรีย์ระเหยง่ายและสารอินทรีย์กึ่งระเหยหลายๆชนิดมาวิเคราะห์ด้วยคอลัมน์ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และตัวตรวจวัดเป็นแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass spectrometer; MS) แล้วนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ผ่านกระบวนการปรับเส้นโค้ง (Curve fitting) ได้เป็น

ความสัมพันธ์ระหว่างคาร์พาซิตีแฟกเตอร์ (Capacity factor; k) และ 5 ค่าคงที่ (eE sS aA bB IL) ซึ่งแต่ละโมเลกุลและคอลัมน์ก็จะมีชุดค่าคงที่เฉพาะตัวเป็นฐานข้อมูล LSER (LSER databased) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงจะใช้ทฤษฎี LSER จำลองค่าคาร์พาซิตีแฟกเตอร์ แล้วนำไปแทนค่าในสมการต่างๆเพื่อจำลอง ค่ารีเทนชันไทม์ (Retention time; t_R) ความกว้างของฐานพีค (Peak width; σ) และความเข้มของพีค (Peak intensity; $g(x)$) เพื่อจำลองโครมาโทแกรมออกมาก่อนที่จะเริ่มทำการทดลองจริง [7] ผลที่ได้คือการประหยัดงบประมาณในการวิเคราะห์และลดระยะเวลาในการลองผิดลองถูกเพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่ดีที่สุด

2. ระเบียบวิธีวิจัย

งานวิจัยนี้จะจำลองโครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้ Microsoft Excel เพื่อศึกษาผลการปรับตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ความยาวคอลัมน์ รัศมีคอลัมน์ อัตราการไหลของแก๊สพา และอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ และมีการจำลองผลเพื่อเปรียบเทียบกับผลจากการทดลองจริงที่ได้รับการตีพิมพ์ ได้แก่งานวิจัย Analysis of *n*-alkanes in water samples by means of headspace solvent microextraction and gas chromatography [8] และ Performance and selectivity of lower-rim substituted calix[4]arene as a stationary phase for capillary gas chromatography [9]

2.1 คำนวณเวลาที่แก๊สพาเคลื่อนที่ในคอลัมน์ (t_0) จากสมการอัตราการไหลของแก๊สพา

อัตราการไหลของแก๊สที่พาโมเลกุลของสารตัวอย่าง จากจุดที่เริ่มฉีดเข้ามา ผ่านคอลัมน์ไปยังดีเทค

เตอร์ คือสัดส่วนระหว่างปริมาตรภายในคอลัมน์ต่อเวลาที่แก๊สพาใช้เคลื่อนที่ในคอลัมน์ สามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (1) [10]

$$v = \frac{\pi r^2 L}{t_0} \quad (1)$$

โดยที่

r = เส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์

L = ความยาวของคอลัมน์

t_0 = เวลาที่แก๊สพาเคลื่อนที่ในคอลัมน์โดยไม่มีสารตัวอย่าง

2.2 คำนวณ Retention factor (k) จากทฤษฎี LSER

ทฤษฎี LSER ได้เสนออันตรกิริยาระหว่างสารตัวอย่างและเฟสนิ่งของคอลัมน์ออกมาดังสมการที่ (2) [11]-[13]

$$\log k = eE + sS + aA + bB + IL + c \quad (2)$$

โดยที่

c = ค่าคงที่ (Intercept constant)

k = ค่าคาร์พาซิตีแฟกเตอร์ (Capacity factor)

eE sS aA bB และ IL = ผลคูณระหว่างชุดค่าคงที่ของสารตัวอย่างและเฟสนิ่ง โดยตัวอักษรพิมพ์ใหญ่เป็นชุดค่าคงที่ที่มาจากสารตัวอย่าง และตัวอักษรพิมพ์เล็กเป็นชุดค่าคงที่ที่มาจากเฟสนิ่งของคอลัมน์ ซึ่งแต่ละค่าคงที่จะแสดงถึงคุณสมบัติต่าง ๆ ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 คุณสมบัติที่ถูกควบคุมโดยค่าคงที่ต่างๆจากสมการ LSER [10]

ชุดค่าคงที่จาก สารตัวอย่าง	ชุดค่าคงที่จาก เฟสนิ่ง	คุณสมบัติ
E	e	พันธะคู่ของโครงสร้างโมเลกุล (Dispersivity-related)
S	s	ความมีขั้วของโครงสร้างโมเลกุล (Dipolarity-type)
A	a	พันธะไฮโดรเจน (H-bond) จากโครงสร้างโมเลกุลที่มีหมู่กรด
B	b	พันธะไฮโดรเจน (H-bond) จากโครงสร้างโมเลกุลที่มีหมู่เบส
L	l	ความยาวของสายโซ่ของโครงสร้างโมเลกุล (Dispersion/ cavity formation)

2.3 คำนวณรีเทนชันไทม์ (t_R)ในระบบอนุหภูมิคงที่

Capacity factor (k) คืออัตราส่วนระหว่างโมลของสารตัวอย่าง ในคอลัมน์ต่อโมลของสารตัวอย่าง ในแก๊สพา โดย k จะขึ้นอยู่กับความเร็วในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของสารตัวอย่างในคอลัมน์ [6] เนื่องจากหากโมเลกุลของสารตัวอย่างมีอันตรกิริยาได้ดี (Strong interaction) กับคอลัมน์จะส่งผลให้โมเลกุลดังกล่าวใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์ (Retention time; t_R) นานกว่าโมเลกุลที่มีอันตรกิริยากับคอลัมน์ไม่ดี (Weak interaction) โดย k และ t_R มีความสัมพันธ์ดังสมการที่ (3) [11]

$$t_R = kt_0 + t_0 \quad (3)$$

โดยที่

t_R = รีเทนชันไทม์

2.4 คำนวณความกว้างของฐานพีค (σ) จากสมการส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

สมการส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานถูกใช้ในการคำนวณความกว้างของฐานพีค (Peak width; σ) ดังสมการที่ (4) ซึ่งขึ้นกับ รีเทนชันไทม์ ความยาวคอลัมน์ และค่าความสูงของแต่ละ N ส่วนของคอลัมน์ที่เกิดการแยกโมเลกุลของสารตัวอย่างและความสูงเพลต (Plate

height; H) ดังสมการที่ (5) ซึ่งค่า N และ H เป็นค่าคงที่ขึ้นอยู่กับชนิดคอลัมน์ที่ถูกผลิตออกมาใช้งาน โดยคอลัมน์ที่มีจำนวนเพลต (Theoretical plate; N) สูง หมายถึงคอลัมน์ที่มีการกระจายของสัดส่วนที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารตัวอย่างและคอลัมน์มาก จะได้พีคที่มีลักษณะแคบและคมชัด ประกอบกับโมเลกุลของสารตัวอย่างที่ใช้เวลาเคลื่อนที่ในคอลัมน์น้อย (t_R น้อย) พีคของโครมาโทแกรมจะมีฐานที่แคบกว่าโมเลกุลของสารตัวอย่างที่ใช้เวลาเคลื่อนที่ในคอลัมน์มาก (t_R มาก) [14], [15]

$$\sigma = \sqrt{\frac{H(t_R)^2}{L}} \quad (4)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (5)$$

โดยที่

L = ความยาวของคอลัมน์

N = จำนวนเพลต (Theoretical plate)

H = ความสูงของเพลต

σ = ความกว้างของฐานพีค

2.5 คำนวณความเข้มของพีค (Peak intensity) จากสมการเกาส์เซียน (Gaussian equation)

สมการเกาส์เซียนถูกใช้ทางสถิติเพื่อคำนวณการกระจายแบบปกติของข้อมูล (Normal distribution)

ดังสมการที่ (6) โดยในงานวิจัยนี้จะใช้สมการดังกล่าว ในการคำนวณความเข้มของพีก [16]

$$g(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t_R - t_0}{\sigma}\right)^2} \quad (6)$$

โดยที่

$g(x)$ = ความเข้มของพีก (Peak intensity)

2.6 คำนวณรีเทนชันไทม์ (t_R) ในระบบ อุณหภูมิที่ถูกโปรแกรม

เนื่องจากอุณหภูมิมีผลต่อพลังงานจลน์ของ โมเลกุล ความร้อนที่โมเลกุลได้รับจะแปรผันตรงกับ ความเร็วของโมเลกุล ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิในคอลัมน์สูงขึ้น โมเลกุลของสารตัวอย่างจะออกมาจากคอลัมน์เร็วขึ้น (t_R ต่ำ) โดยสมการระบบอุณหภูมิที่ถูกโปรแกรมใช้ใน

การคำนวณ t_R ที่อุณหภูมิเริ่มต้น T_0 ถึงอุณหภูมิสุดท้าย T_R และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ γ ดังสมการที่ (7) [17]

$$1 = \frac{1}{\gamma} \int_{T_0}^{T_R} \frac{1}{t_0(t_R)[k_j(T)]} dt \quad (7)$$

โดยที่

γ = อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (Heating rate)

T_0 = อุณหภูมิเริ่มต้น

T_R = อุณหภูมิสุดท้าย

$k_j(T)$ = capacity factor ของโมเลกุลสารตัวอย่าง j ที่อุณหภูมิ T

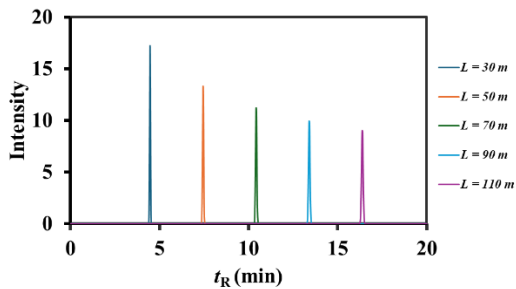
งานวิจัยนี้ใช้ Microsoft Excel ในการคำนวณ ค่าตัวแปรต่างๆและพลอตโครมาโทแกรม โดยสรุป ขั้นตอนการคำนวณตัวแปรต่างๆโดยใช้สมการ 1-7 ถูก แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สรุปขั้นตอนการคำนวณตัวแปรจากสมการที่ 1-7 เพื่อจำลองพิกโปรไฟล์ในเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

สมการ	คำอธิบาย
(1) $v = \frac{\pi r^2 L}{t_0}$	แทนค่าอัตราการไหล (v) รัศมีคอลัมน์ (r) และความยาวคอลัมน์ (L) ใน (1) เพื่อคำนวณเวลาที่แก๊สพาเคลื่อนที่ในคอลัมน์โดยไม่มีสารตัวอย่าง (t_0)
(2) $\log k = eE + sS + aA + bB + lL + c$	รวบรวมค่าคงที่ของสารตัวอย่าง ($E S A B$ และ L) และคอลัมน์ ($e s a b l$ และ c) แล้วแทนใน (2) เพื่อคำนวณค่า capacity factor (k)
(3) $t_R = kt_0 + t_0$	แทนค่า k และ t_0 ใน (3) เพื่อคำนวณ retention time (t_R) ในระบบ อุณหภูมิคงที่
(4) $\sigma = \sqrt{\frac{H(t_R)^2}{L}}$	แทนค่า t_R ใน (4) เพื่อคำนวณความกว้างของฐานพีก σ (เมื่อ $H = L/N$ (5)) (เมื่อ N คือ จำนวนเพลต)
(6) $g(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t_R - t_0}{\sigma}\right)^2}$	แทนค่า t_R t_0 และ σ ใน (6) เพื่อคำนวณความเข้มของพีก ($g(x)$)
(7) $1 = \frac{1}{\gamma} \int_{T_0}^{T_R} \frac{1}{t_0(t_R)[k_j(T)]} dt$	แทนค่า k และ t_0 ใน (7) เพื่อคำนวณ retention time (t_R) ในระบบ temperature program จากนั้นจึงนำ t_R ที่ได้ไปแทนใน (6) เพื่อคำนวณ ($g(x)$)

3. ผลการศึกษาและอภิปรายผล

3.1 ศึกษาผลของการปรับความยาวของคอลัมน์ที่มีต่อแก๊สโครมาโทแกรม



รูปที่ 1 การจำลองแก๊สโครมาโทแกรมของ *n*-hexane ($E = 0.134$ $S = 0.100$ $A = 0$ $B = 0.098$ และ $L = 2.763$) โดยใช้คอลัมน์ HP-5 ($e = 0$ $s = 0.305$ $a = 0.260$ $b = 0$ $l = 0.561$ และ $c = -2.313$) $L = 30$ 50 70 90 และ 110 เมตร $r = 0.5$ มิลลิเมตร $v = 0.25$ มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิคงที่ 100 องศาเซลเซียส

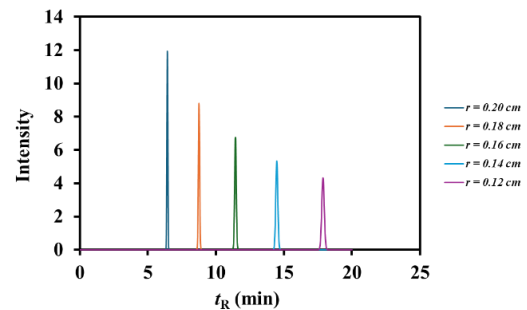
ตารางที่ 3 ค่า t_R σ และ $g(x)$ ที่ได้จากการจำลองเมื่อค่า L เป็น 30 50 70 90 และ 110 เมตร

L (m)	t_R (min)	σ	$g(x)$
30	4.468	0.023	17.222
50	7.447	0.030	13.305
70	10.425	0.035	11.215
90	13.404	0.040	9.938
110	16.382	0.044	9.016

จากการศึกษาผลของการปรับความยาวของคอลัมน์โดยการจำลองผลการวิเคราะห์ *n*-hexane ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (คอลัมน์ HP-5 $L = 30$ 50 70 90 และ 110 เมตร $r = 0.5$ มิลลิเมตร $v = 0.25$ มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิคงที่ 100 องศาเซลเซียส) ได้ผลโครมาโทแกรมดังรูปที่ 1 พบว่าเมื่อความยาวของคอลัมน์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่ารีเทนชันไทม์และความ

กว้างของฐานพีคมากขึ้น และยิ่งความยาวของคอลัมน์มากขึ้นสารตัวอย่างจะใช้เวลาเคลื่อนที่ในคอลัมน์นานขึ้น ส่งผลให้ความกว้างของฐานพีคกว้างขึ้น แต่ความเข้มของพีคจะมีค่าลดลง เนื่องจากสมการเกาส์เซียนจะใช้คำนวณการกระจายตัวแบบปกติ (normal distribution) ทุกพีคจะมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากัน ดังนั้นเมื่อความยาวคอลัมน์มากขึ้น ฐานพีคจะกว้างขึ้น ส่งผลให้ความสูงของพีค $g(x)$ ลดลง (ตารางที่ 3)

3.2 ศึกษาผลของการปรับเส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์



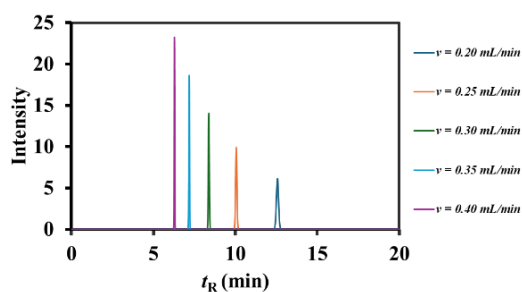
รูปที่ 2 การจำลองแก๊สโครมาโทแกรมของ *n*-hexane ($E = 0.134$ $S = 0.100$ $A = 0$ $B = 0.098$ และ $L = 2.763$) โดยใช้คอลัมน์ HP-5 ($e = 0$ $s = 0.305$ $a = 0.260$ $b = 0$ $l = 0.561$ และ $c = -2.313$) $L = 30$ เมตร $r = 0.12$ 0.14 0.16 และ 0.20 มิลลิเมตร. $v = 0.25$ มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิคงที่ 100 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4 ค่า t_R σ และ $g(x)$ ที่ได้จากการจำลองเมื่อค่า r เป็น 0.12 0.14 0.16 0.18 และ 0.20 มิลลิเมตร

r (mm)	t_R (min)	σ	$g(x)$
0.12	0.092	17.872	4.125
0.14	0.075	14.476	5.071
0.16	0.059	11.438	6.300
0.18	0.045	8.757	8.473
0.20	0.033	6.434	11.082

จากการศึกษาผลของการปรับอัตราไหลของคอลัมน์โดยการจำลองผลการวิเคราะห์ *n*-hexane ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (คอลัมน์ HP-5 $L = 30$ เมตร $r = 0.12$ 0.14 0.16 0.18 และ 0.20 มิลลิเมตร $v = 0.25$ มิลลิตร/นาที่ อุณหภูมิคงที่ 100 องศาเซลเซียส) ได้ผลโครมาโทแกรม ดังรูปที่ 2 พบว่าเมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้รีเทนชันไทม์และความกว้างของฐานพีกลดลง เนื่องจากสัดส่วนปริมาณสารตัวอย่างต่อหนึ่งหน่วยความยาวของคอลัมน์ที่เคลื่อนที่ในคอลัมน์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางกว้างจะมากกว่าคอลัมน์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางแคบ จึงทำให้ใช้เวลาที่เคลื่อนที่ในคอลัมน์น้อยลงเมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์มากขึ้นและส่งผลให้ความกว้างของฐานพีกลดลง (ตารางที่ 4)

3.3 ศึกษาผลของการปรับอัตราการไหลของแก๊สพาที่มีต่อแก๊สโครมาโทแกรม



รูปที่ 3 การจำลองแก๊สโครมาโทแกรมของ *n*-hexane ($E = 0.134$ $S = 0.100$ $A = 0$ $B = 0.098$ และ $L = 2.763$) โดยใช้คอลัมน์ HP-5 ($e = 0$ $s = 0.305$ $a = 0.260$ $b = 0$ $l = 0.561$ และ $c = -2.313$) $L = 30$ เมตร $r = 0.5$ มิลลิเมตร $v = 0.20$ 0.25 0.30 0.35 และ 0.40 มิลลิตร/นาที่ อุณหภูมิคงที่ 100 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาผลของการปรับอัตราการไหลของแก๊สพาโดยการจำลองผลการวิเคราะห์ *n*-hexane ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ($L = 30$ เมตร $r = 5$

มิลลิเมตร $v = 0.20$ 0.25 0.30 0.35 และ 0.40 มิลลิตร/นาที่ อุณหภูมิคงที่ 100 องศาเซลเซียส) ได้ผลเป็นโครมาโทแกรมดังรูปที่ 3 พบว่าเมื่ออัตราการไหลของแก๊สพาเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้รีเทนชันไทม์และความกว้างของฐานพีกลดลง เนื่องจากสารตัวอย่างจะถูกผลักดันโดยแก๊สพาให้เคลื่อนที่ในคอลัมน์ได้เร็วขึ้น จึงทำให้ใช้เวลาเคลื่อนที่ในคอลัมน์น้อยลงเมื่ออัตราการไหลของแก๊สพามากขึ้น ส่งผลให้ความกว้างของฐานพีกลดลงและความเข้มของพีคสูงขึ้น (ตารางที่ 5)

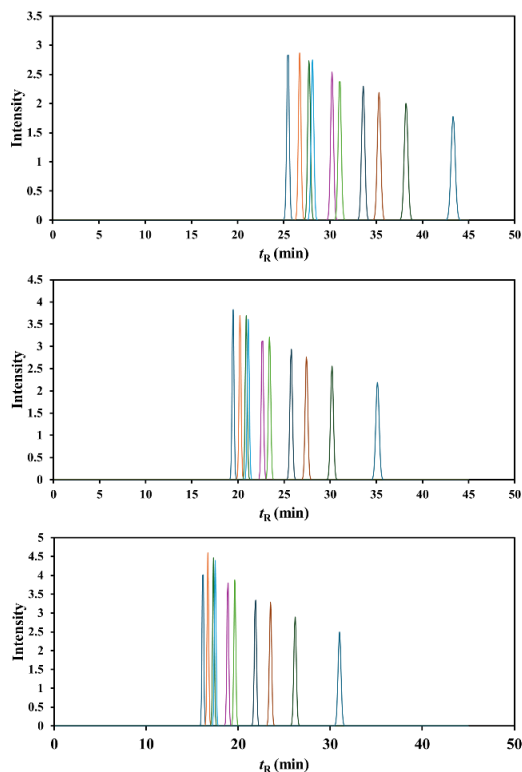
ตารางที่ 5 ค่า t_R σ และ $g(x)$ ที่ได้จากการจำลองเมื่อค่า v เป็น 0.20 0.25 0.30 0.35 และ 0.40 มิลลิตร/นาที่

v (mL/min)	t_R (min)	σ	$g(x)$
0.20	12.566	0.065	6.137
0.25	10.053	0.040	9.896
0.30	8.377	0.028	14.027
0.35	7.181	0.021	18.627
0.40	6.283	0.017	23.169

3.4 ศึกษาผลของการปรับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่มีต่อแก๊สโครมาโทแกรม

จากการศึกษาผลของการปรับอัตราการไหลของคอลัมน์โดยการจำลองผลการวิเคราะห์ Chlorobiphenyl ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ($L = 30$ เมตร $r = 5$ มิลลิเมตร $v = 1$ มิลลิตร/นาที่ $\gamma = 6$ 9 และ 12 องศาเซลเซียส/นาที่) ได้ผลเป็นโครมาโทแกรมดังรูปที่ 4 พบว่าเมื่ออัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้รีเทนชันไทม์และความกว้างของฐานพีกลดลง จากรูปที่ 4 (ก) เมื่อให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 6 องศาเซลเซียส/นาที่ สารตัวอย่างจะใช้เวลาเคลื่อนที่ในคอลัมน์ 25 - 45 นาที แต่เมื่อเพิ่มอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 9 และ 12 องศาเซลเซียส/นาที่ ดังรูปที่ 4 (ข) และ (ค) ตามลำดับ สารตัวอย่างจะใช้เวลา

เคลื่อนที่ในคอลัมน์ลดลงเหลือ 20-35 และ 15-30 นาทีตามลำดับ เนื่องจากเมื่อสารตัวอย่างได้รับความร้อนจะกระตุ้นให้โมเลกุลของสารตัวอย่างมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น จึงเคลื่อนที่ในคอลัมน์ได้เร็วขึ้น เวลาที่เคลื่อนที่ในคอลัมน์จึงน้อยลงเมื่ออัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นมากขึ้นและส่งผลให้ความกว้างของฐานพีกแคบลง



รูปที่ 4 การจำลองแก๊สโครมาโทแกรมของกลุ่มสารประกอบ Chlorobiphenyl โดยใช้คอลัมน์ SPB-Octyl ($e = 0$ $s = 0.305$ $a = 0.260$ $b = 0$ $l = 0.561$ และ $c = -2.313$) $L = 30$ เมตร $r = 1.25$ มิลลิเมตร $v = 1$ มิลลิลิตร/นาที $\gamma = 6$ (ก) 9 (ข) และ 12 (ค) องศาเซลเซียส/นาที

3.5 เปรียบเทียบโครมาโทแกรมที่ได้จากการจำลองและการทดลองจริง

M.K. Zanjani et al. (2006) [8] ได้ตีพิมพ์ผลงานวิจัยการวิเคราะห์สารตัวอย่าง *n*-alkanes ในน้ำ โดยใช้เทคนิค headspace solvent microextraction gas chromatography โดยงานวิจัยนี้นำโครมาโทแกรมที่ได้จากงานวิจัยดังกล่าวมา (รูปที่ 5 (ก)) เปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลองจริงและจากการจำลอง โดยมีสารตัวอย่างที่สนใจทั้งหมด 8 สาร ได้แก่ *n*-heptane *n*-octane *n*-methylbenzene *n*-nonane *n*-undecane *n*-hexadecane *n*-tetradecane และ *n*-octadecane (ค่าคงที่ของสารตัวอย่างจากสมการ LSER แสดงดังตารางที่ 6) โดยตัวอย่างนำถูกวิเคราะห์ด้วย Hewlett-Packard 5890 series II คอลัมน์ DB-5 (5% phenyl + 95% methylpolysiloxane) fused-silica capillary column (ค่าคงที่ LSER ของคอลัมน์ $e = 0$ $s = 0.294$ $a = 0.241$ $b = 0$ $l = 0.571$ $c = -1.927$) และได้ผลการจำลองโครมาโทแกรม ดังรูปที่ 5 (ข)

T. Sun et al. (2019) [9] ได้ตีพิมพ์ผลงานวิจัยการวิเคราะห์สารตัวอย่าง *n*-alkane โดยใช้เทคนิค GC-FID Agilent 7890A gas chromatograph คอลัมน์ HP-5 (ค่าคงที่ LSER ของคอลัมน์ $e = 0$ $s = 0.305$ $a = 0.260$ $b = 0$ $l = 0.561$ $c = -2.313$) โดยมีสารตัวอย่างที่สนใจทั้งหมด 8 สาร ได้แก่ *n*-hexane *n*-heptane *n*-octane *n*-methylbenzene *n*-nonane *n*-undecane *n*-dodecane และ *n*-tridecane (รูปที่ 6 (ก)) (ค่าคงที่ของสารตัวอย่างจากสมการ LSER แสดงดังตารางที่ 7) และได้ผลการจำลองโครมาโทแกรมดังรูปที่ 5 (ข)

เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองกับการทดลองจริงที่ได้รับการตีพิมพ์ พบว่าเมื่อเรียงลำดับ t_R ของแต่ละสารตัวอย่างที่ได้จากการจำลองตรงกับผลจากการทดลองจริงทั้งหมด (ตารางที่ 6 และ 7) ค่ารีเทนชันไทม์และสัดส่วนของ ความเข้มข้นของพิก ที่ได้จากการจำลองก็

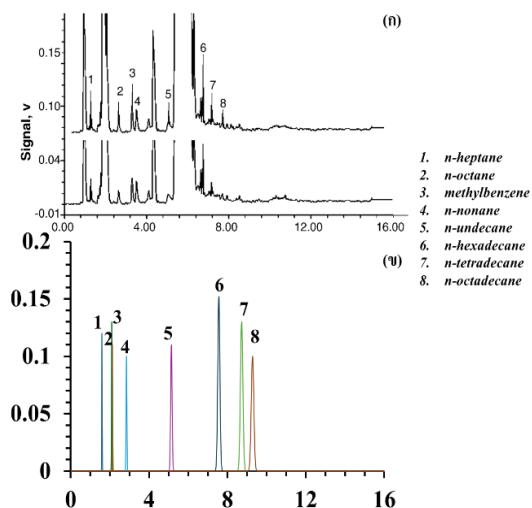
มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองจริง เมื่อนำค่ารีเทนชันไทม์ที่ได้จากการทดลองและการจำลองมาวิเคราะห์ด้วย correlation plot ดังรูปที่ 7(ก) และ 7(ข) พบว่าได้ค่า R^2 เป็น 0.9532 และ 0.9896 ตามลำดับ

ตารางที่ 6 ค่าคงที่ LSER และ t_R จากการจำลองและการทดลองด้วยเทคนิค GC-FID Hewlett-Packard 5890 series II คอลัมน์ DB-5 (5% phenyl + 95% methylpolysiloxane) fused-silica capillary column $L = 20$ เมตร $r = 0.26$ มิลลิเมตร $v = 5$ มิลลิลิตร/นาที $T_0 = 40$ องศาเซลเซียส (เป็นเวลา 2 นาที) $T_R = 120$ องศาเซลเซียส และ $\gamma = 8$ องศาเซลเซียส/นาที ของสารตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์สารอินทรีย์ในน้ำ [8]

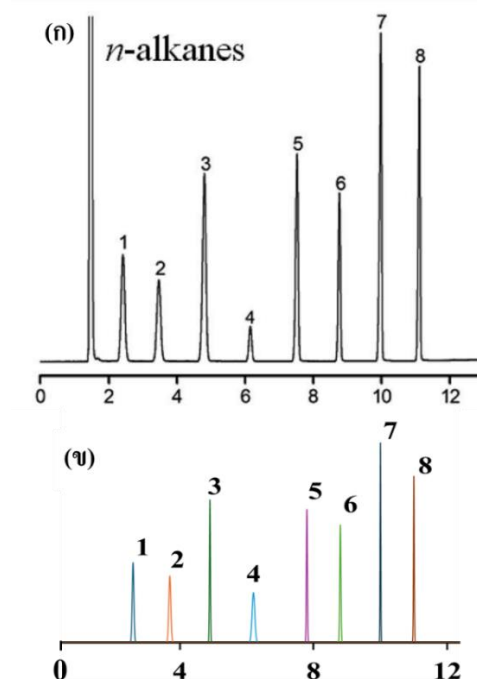
สารตัวอย่าง	E	S	A	B	L	t_R จากการจำลอง	t_R จากการทดลอง
<i>n</i> -heptane	0.135	0.097	0	0.102	3.251	1.60	1.50
<i>n</i> -octane	0.141	0.099	0	0.103	3.781	2.12	2.40
<i>n</i> -nonane	0.148	0.104	0	0.106	4.243	2.10	3.10
<i>n</i> -undecane	0.152	0.114	0	0.105	5.303	2.84	3.60
<i>n</i> -tetradecane	0.199	0.144	0	0.106	6.744	5.14	5.10
<i>n</i> -hexadecane	0.217	0.175	0	0.092	8.174	8.72	6.80
<i>n</i> -octadecane	0.226	0.235	0	0.111	9.445	7.56	7.20
methylbenzene	0.708	0.596	0	0.223	3.418	9.28	7.90

ตารางที่ 7 ค่าคงที่ LSER และ t_R จากการจำลองและการทดลองด้วยเทคนิค GC-FID Agilent 7890A gas chromatograph คอลัมน์ HP-5 $L = 30$ เมตร $i.d. = 0.25$ มิลลิเมตร $v = 0.6$ มิลลิลิตร/นาที $T_0 = 40$ องศาเซลเซียส (เป็นเวลา 1 นาที) $T_R = 160$ องศาเซลเซียส และ $\gamma = 10$ องศาเซลเซียส/นาที [9]

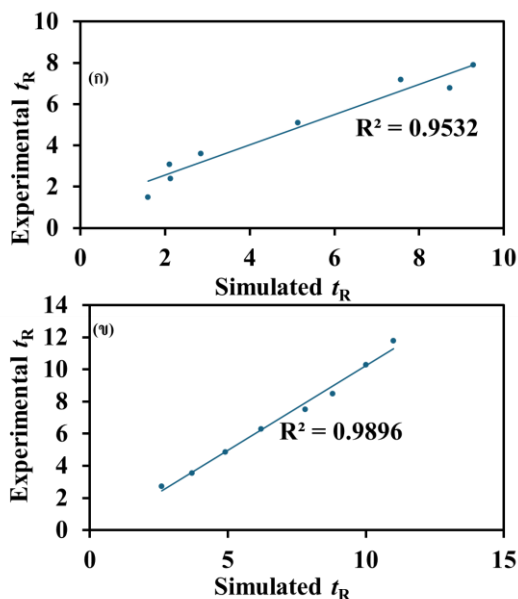
สารตัวอย่าง	E	S	A	B	L	t_R จากการจำลอง	t_R จากการทดลอง
<i>n</i> -hexane	0.134	0.100	0	0.098	2.763	2.60	2.74
<i>n</i> -heptane	0.135	0.097	0	0.102	3.251	3.70	3.55
<i>n</i> -octane	0.141	0.099	0	0.103	3.781	4.90	4.87
<i>n</i> -nonane	0.148	0.104	0	0.106	4.243	6.20	6.30
<i>n</i> -decane	0.148	0.109	0	0.105	4.805	7.80	7.52
<i>n</i> -undecane	0.152	0.114	0	0.105	5.303	8.80	8.50
<i>n</i> -dodecane	0.171	0.129	0	0.108	5.777	10.00	10.30
<i>n</i> -tridecane	0.187	0.146	0	0.109	6.293	11.00	11.8



รูปที่ 5 โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์สารตัวอย่าง *n*-alkane ที่ได้รับการตีพิมพ์ [8] ได้แก่ *n*-heptane *n*-octane *n*-methylbenzene *n*-nonane *n*-undecane *n*-hexadecane *n*-tetradecane และ *n*-octadecane ที่ได้จากทดลองจริง (ก) และการจำลอง (ข) โดยเทคนิค GC-FID Hewlett-Packard 5890 series II คอลัมน์ DB-5 (5% phenyl + 95% methylpolysiloxane) fused-silica capillary column $L = 20$ เมตร $i.d. = 0.26$ มิลลิเมตร $v = 5$ มิลลิลิตร/นาที $T_0 = 40$ องศาเซลเซียส (เป็นเวลา 2 นาที) $T_R = 120$ องศาเซลเซียส และ $\gamma = 8$ องศาเซลเซียส/นาที



รูปที่ 6 โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์สารตัวอย่าง *n*-alkane ที่ได้รับการตีพิมพ์ [9] ได้แก่ *n*-hexane *n*-heptane *n*-octane *n*-methylbenzene *n*-nonane *n*-undecane *n*-dodecane และ *n*-tridecane ที่ได้จากทดลองจริง (ก) และการจำลอง (ข) โดยเทคนิค GC-FID Agilent 7890A gas chromatograph คอลัมน์ HP-5 $L = 30$ เมตร $i.d. = 0.25$ มิลลิเมตร $v = 0.6$ มิลลิลิตร/นาที $T_0 = 40$ องศาเซลเซียส (เป็นเวลา 1 นาที) $T_R = 160$ องศาเซลเซียส และ $\gamma = 10$ องศาเซลเซียส/นาที



รูปที่ 7 Correlation plot ระหว่าง t_R ที่ได้จากการทดลอง (Experimental t_R) และ t_R ที่ได้จากการจำลอง (Simulated t_R) ของงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ [8] (ก) และ [9] (ข) มี $R^2 = 0.9532$ และ 0.9896 ตามลำดับ

4. สรุป

จากการศึกษาผลของการปรับความยาวของคอลัมน์ รัศมีของคอลัมน์ อัตราการไหลของแก๊สพา และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ ว่าส่งผลอย่างไรต่อเวลาในการเคลื่อนที่ของสารตัวอย่างในคอลัมน์ พบว่า โครมาโทแกรมที่ได้จากการจำลองด้วยโปรแกรมสำหรับจำลองฟิสิกโปรไฟล์ในเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีจะแสดงผลลัพธ์ออกมาตรงตามหลักการของโครมาโทกราฟีทุกประการ เมื่อเปรียบเทียบความแม่นยำระหว่างผลจากการจำลองและผลการทดลองจริงด้วย correlation plot พบว่ามีค่า R^2 เป็น 0.9532 และ 0.9896 ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสามารถใช้ทฤษฎี LSER มาประยุกต์เพื่อพัฒนาโปรแกรมในการจำลองผลโครมาโทแกรม เมื่อต้องการปรับพารามิเตอร์ต่างๆให้เหมาะสมกับการวิเคราะห์ในแต่ละครั้ง เช่น ชนิดของคอลัมน์ ความยาวคอลัมน์ อัตราการไหลของแก๊สพา และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ

ก่อนที่จะเริ่มทำการทดลองจริง เพื่อประหยัดเวลาสารเคมีต่างๆและต้นทุนในการวิเคราะห์

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณการสนับสนุนจากภาควิชาเคมี-ฟิสิกส์ กองวิชาวิทยาศาสตร์ กองการศึกษา โรงเรียนนายเรืออากาศนวมินทกษัตริยาธิราช และภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Bartle, P. Myers, "History of gas chromatography," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, pp. 547-557, Sep. 2002.
- [2] N. Grova, G. Salquèbre, H. Schroeder, B.M.R. Appenzeller, "Determination of PAHs and OH-PAHs in rat brain by gas chromatography tandem (triple quadrupole) mass spectrometry," *Chemical Research in Toxicology*, vol. 24, pp. 1653-1667, Oct. 2011.
- [3] S. Kurata, M. Nagai, "Rapid discrimination of counterfeit gas oil prepared by mixing fuel oil with sulfuric acid using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-atomic emission detection," *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 1220-1225, Jul. 2004.
- [4] Y. Polyakova, K. Row, "Quantitative structure-retention relationships applied to reversed phase high-performance liquid chromatography," *Medicinal Chemistry Research*, vol.14, pp.488-522, Dec. 2008.
- [5] S. Pojjanapornpun, K. Aryusuk, S. Lilitchan, K. Krisnangkura, "Gibbs energy additivity

- approaches to QSRR in generating gas chromatographic retention time for identification of fatty acid methyl ester,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 409, pp. 2777-2789, Feb. 2017.
- [6] M.H. Abraham, A. Ibrahim, A.M. Zissimos, “Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1037, pp. 29-47, May. 2004.
- [7] P. Kakanopas, P. Janta, S. Vimolmangkang, F. Hermatasia, C. Kulsing, “Retention index-based approach for simulation of results and application for validation of compound identification in comprehensive two-dimensional gas chromatography,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1679, p. 463394, Aug. 2022.
- [8] M.K. Zanjani, Y. Yamini, S. Shariati, “Analysis of *n*-alkanes in water samples by means of headspace solvent microextraction and gas chromatography,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, pp. 714-720, Aug. 2006.
- [9] T. Sun, B. Li, X. Shuai, Y. Chen, W. Li, Z. Cai, X. Qiao, S. Hu and L. Ma, Performance and selectivity of lower-rim substituted calix[4]arene as a stationary phase for capillary gas chromatography, *RSC Advances*, vol. 9, pp. 21207-21214, Apr. 2019.
- [10] J. McLean, P.L. Pauson, “A gas chromatography demonstration apparatus,” *Journal of Chemical Education*, vol. 40, pp. 539, May. 1963.
- [11] Y. Nolvachai, C. Kulsing, P.J. Marriott, “In silico modeling of hundred thousand experiments for effective selection of ionic liquid phase combinations in comprehensive two-dimensional gas chromatography,” *Analytical Chemistry*, vol. 88, pp. 2125-2131, Feb. 2016.
- [12] B.d.A. Zellner, C. Bicchì, P. Dugo, P. Rubiolo, G. Dugo, L. Mondello, “Linear retention indices in gas chromatographic analysis: a review,” *Flavour and Fragrance Journal*, vol. 23, pp. 297-314, Aug. 2008.
- [13] C. Kulsing, Y. Nolvachai, A.X. Zeng, S.-T. Chin, B. Mitrevski, P.J. Marriott, “From molecular structures of ionic liquids to predicted retention of fatty acid methyl esters in comprehensive two-dimensional gas chromatography,” *ChemPlusChem*, vol. 79, pp. 790-797, Jun. 2014.
- [14] U.D. Neue, “Theory of peak capacity in gradient elution,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1079, pp. 153-161, Jun. 2005.
- [15] S. Pojjanapornpun, C. Kulsing, P. Kakanopas, Y. Nolvachai, K. Aryusuk, K. Krisnangkura, P.J. Marriott, “Simulation of peak position and response profiles in comprehensive two-dimensional gas chromatography,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1607, p. 460392, Dec. 2019.
- [16] E.V. Dose, “Simulation of gas chromatographic retention and peak width using thermodynamic retention indexes,”

Analytical Chemistry, vol. 59, pp. 2414-2419, Oct. 1987.

- [17] C. Kulsing, Y. Nolvachai, P. Rawson, D.J. Evans, P.J. Marriott, "Continuum in MDGC

technology: from classical multidimensional to comprehensive Two-dimensional gas chromatography," *Analytical Chemistry*, vol. 88, pp. 3529-3538, Mar. 2016.