บทที่ 14
แก๊สโครมาโทกราฟี
(Gas Chromatography, GC)

แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคอีกชนิดหนึ่งที่ใช้สำหรับแยกสารผสม ซึ่งคล้ายกับบทที่ 13 เรื่อง ลิควิดโครมาโทกราฟี (LC) แต่เทคนิคนี้ใช้แยกสารที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นแก๊สเฟสได้ที่อุณหภูมิหนึ่ง (ไม่เกิน 450°C) ถ้าสารใดเปลี่ยนให้เป็นแก๊สเฟสยาก ก็อาจใช้เทคนิคอื่น ๆ บางอย่างเข้าช่วย เช่น อาศัยปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนให้เป็นอนุพันธ์อื่น ๆ หรืออาจใช้หลักการแยกสลายด้วยความร้อน (pyrolysis) เมื่อสารนั้นถูกเปลี่ยนให้อยู่ในแก๊สเฟสแล้ว ให้สารเหล่านั้นผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ที่บรรจุด้วยเฟสคงที่ (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือ carrier gas สารผสมเหล่านั้นจะเกิดการแยกขึ้น แก๊สโครมาโทกราฟีแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีด้วยกัน คือ

14.1 แก๊ส-ของแข็งโครมาโทกราฟี (Gas-Solid Chromatography หรือ GSC)

วิธีนี้ใช้เฟสคงที่เป็นของแข็งที่สามารถดูดซับ (adsorption) สารที่เป็นแก๊สซึ่งต้องการแยกได้ และไม่มีสารอื่นใดเคลือบอยู่ ส่วนใหญ่แล้ววิธีนี้ค่อนข้างจะแคบ เพราะใช้แยกเฉพาะสารที่เป็นแก๊สหรือสารที่เป็นโมเลกุลเล็ก ๆ เท่านั้น ดังนั้น คอลัมน์ที่ใช้มักจะบรรจุด้วย active solids เช่น Molecular sieves หรือ porous polymers, silica gel, alumina และ activated carbon เป็นต้น

14.2 แก๊ส-ของเหลวโครมาโทกราฟี (Gas-Liquid Chromatography)

สารที่เป็นแก๊สหรือไอของสารที่ผสมกันอยู่ เมื่อผ่านคอลัมน์จะสามารถแยกออกจากกันได้ด้วยการกระจายตัวที่แตกต่างกันของแก๊สหรือไอระหว่างเฟสเคลื่อนที่กับเฟสคงที่ที่มีของเหลว (liquid phase) ฉาบอยู่บนของแข็ง หรือมีค่า partition coefficient ต่างกัน วิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับแยกสารที่เป็นแก๊สหรือสารที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสได้ที่อุณหภูมิกำหนด

ในบทที่ 13 ได้กล่าวมาแล้วว่า เมื่อปี 1952 A.J.P. Martin และ R.L.M. Synge เป็นผู้ได้รับรางวัลโนเบล (Nobel Prize) จากการค้นพบ Partition Chromatography ทำให้สภาพไว ความรวดเร็ว ความเที่ยง และความง่ายของวิธีนี้ช่วยให้การแยกสาร การวิเคราะห์สาร และการหาปริมาณของสารระเหยได้ได้รับความนิยมอย่างรวดเร็ว และมีผลงานวิจัยตีพิมพ์ออกมาเป็นจำนวนมาก

ในการวิเคราะห์สารด้วยเทคนิคนี้นั้น จำเป็นจะต้องเรียนรู้ถึงสิ่งต่าง ๆ ที่สำคัญและเกี่ยวข้องให้เข้าใจจริง ๆ เสียก่อนที่จะลงมือทำการวิเคราะห์ เพื่อที่จะให้เข้าใจง่ายขึ้นจึงขอแสดงองค์ประกอบของเครื่องแก๊ส

โครมาโทกราฟ (GC) ดังรูปที่ 14.1 และขั้นตอนการทำงานอย่างย่อเสียก่อน เพื่อจะได้มองเห็นภาพรวมของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางแก๊สโครมาโทกราฟี ดังนี้

1. ถังแก๊สที่ใช้บรรจุตัวพา (carrier gas) เพื่อจะพาไอของสารตัวอย่างผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ ได้แก่ ไนโตรเจน ฮีเลียม และอาร์กอน เป็นต้น

2. ส่วนที่ใช้ควบคุมการไหลของแก๊สต่าง ๆ (flow controller) ได้แก่ ไฮโดรเจน อากาศ และไนโตรเจน เป็นต้น

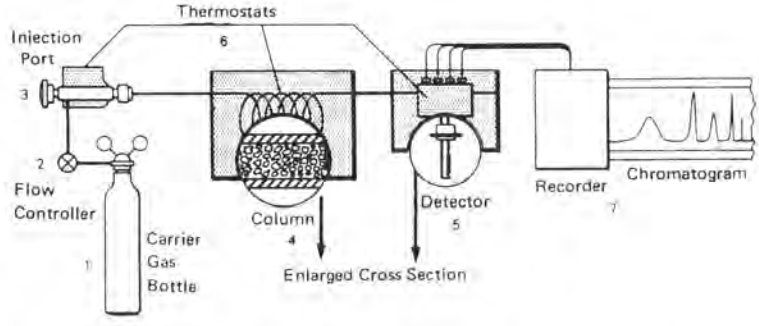
3. ส่วนที่จะฉีดสารตัวอย่างเข้าไป (injection port)

4. คอลัมน์ (column) ซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญที่สุดที่ใช้สำหรับแยกสาร

5. ดีเทคเตอร์ (detector) เป็นส่วนที่ใช้สำหรับตรวจวัดสารแต่ละชนิดที่ถูกแยกออกมาจากคอลัมน์

6. ส่วนที่ใช้ควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ให้กับคอลัมน์ดีเทคเตอร์ และ injector

7. ส่วนที่ใช้ประมวลผลและข้อมูลต่าง ๆ ได้แก่ อินทิเกรเตอร์ เครื่องบันทึกโครมาโทแกรม หรือ data processor หรือคอมพิวเตอร์



รูปที่ 14.1 แสดงองค์ประกอบที่สำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

ดังนั้น ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคทาง GC นั้น สามารถแสดงให้เข้าใจได้ง่าย ๆ ดังนี้ คือ เมื่อเลือกสภาวะต่าง ๆ ของการวิเคราะห์ และจัดสภาวะของเครื่อง GC ให้เรียบร้อยแล้ว จึงนำสารตัวอย่างไปฉีดเข้าที่ sample injection port สารจะกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยแก๊สพา (carrier gas) อย่างช้า สารผสมจะถูกแยกออกเป็นส่วน ๆ ที่คอลัมน์นี้ แล้วออกไปสู่ดีเทคเตอร์ (detector) จะทำให้ได้สัญญาณเกิดขึ้น ซึ่งสามารถเขียนออกมาเป็นโครมาโทแกรมด้วยเครื่อง recorder หรือต่อเข้ากับ printer หรือ integrator ก็จะทำให้ผู้วิเคราะห์สามารถทราบองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้

14.3 ทฤษฎีและกระบวนการแยกสารทางโครมาโทกราฟี

กระบวนการแยกสารทางโครมาโทกราฟีนั้นสามารถกำหนดได้ด้วย 2 สถานะ คือ

1. ค่า partition coefficient หรือ distribution constant (K) ซึ่งแทนด้วย distribution isotherms อาจเป็นได้ทั้งแบบเส้นตรง (linear) หรือไม่เป็นเส้นตรง (non linear)

ไอโซเทอร์ม (isotherms) แสดงด้วยกราฟถึงความสัมพันธ์ของตัวดูดซับ (adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (sorbate) ในสารละลายที่อุณหภูมิหนึ่งซึ่งกำหนดไว้ ทำให้ค่าที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในเฟสคงที่ กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในเฟสเคลื่อนที่หรือแก๊สเฟสมีค่าคงที่ ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่การแผ่กระจาย (distribution constant หรือ partition coefficient, K) ดังกล่าวมาแล้วในบทที่ 13 คือ

$$K = \frac{C_s}{C_g}$$

C_s = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในเฟสคงที่

C_g = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในแก๊สเฟส

2. ระบบของโครมาโทกราฟีจะเป็นระบบอุดมคติ (ideal) หรือไม่เป็นระบบอุดมคติ (non-ideal) ก็ได้ ถ้าเป็นระบบอุดมคติ แสดงว่าการแลกเปลี่ยนระหว่างเฟส 2 เฟสนั้นเป็น Thermodynamically reversible และสมดุลระหว่างอนุภาคที่เป็นของแข็ง หรือของแข็งที่มี liquid phase ฉาบผิวและแก๊สเฟสจะเข้าสู่สมดุลอย่างรวดเร็ว กระบวนการ diffusion เกิดขึ้นน้อยมาก แต่ถ้าเป็น non-ideal การตั้งสมมติฐานนี้จะใช้ไม่ได้

ไอโซเทอร์มจึงมีได้ทั้งที่เป็นเส้นตรงและเส้นโค้ง ถ้าเป็นเส้นตรง ลักษณะพีกของโครมาโทแกรมจะเป็นแบบเกาส์เซียน แสดงว่าการแยกสารไม่มีปัญหา ถ้าไอโซเทอร์มเป็นเส้นโค้ง แสดงว่าพีกของโครมาโทแกรมไม่สมมาตรกัน (asymmetry) บางไอโซเทอร์มจะเป็นเส้นตรงบางช่วงของความเข้มข้นเท่านั้น ในกรณีนี้จึงจำเป็นต้องทำการวิเคราะห์ในช่วงความเข้มข้นจำกัดเพื่อป้องกันการเกิดปัญหาที่จะตามมา

ในการอธิบายทฤษฎีทางโครมาโทกราฟีโดยอาศัยพื้นฐานของ discontinuous model จะต้องตั้งสมมติฐานขึ้นหลายอย่างด้วยกัน คือ

1. ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย (solute) ในเฟสทั้งสองจะเข้าสู่สมดุลอย่างรวดเร็ว
2. การแพร่กระจายของตัวถูกละลายในเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) ตลอดคอลัมน์จะต้องมีน้อยมาก
3. สารที่บรรจุในคอลัมน์หรือ liquid phase ที่ฉาบ (coated) ในคอลัมน์จะต้องสม่ำเสมอ

ในการแยกสารทางโครมาโทกราฟีนั้น อาจจะมีสภาวะไม่ครบทั้ง 3 ข้อนี้ก็ได้

ถ้าอัตราเร็วคงที่ (rate constant) ของกระบวนการดูดซับและการคายการดูดซับ (sorption-desorption processes) มีค่าน้อย สมดุลของเฟสทั้งสองไม่จำเป็นต้องเกิดอย่างรวดเร็ว ผลของปรากฏการณ์ที่เรียกว่า resistance-to-mass-transfer ดังนั้น ตัวถูกละลายจะมีการแพร่กระจายจากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งตามธรรมชาติ

ในการแยกสารโดยอาศัยเทคนิคทางโครมาโทกราฟีนั้นมีสาเหตุต่าง ๆ ที่ทำให้การแยกนั้นได้ผลไม่ดี เช่น ได้แถบการแยกที่กว้าง พีกไม่เป็นแบบเกาส์เซียน หรือผลการแยกไม่เป็นแบบเส้นตรง เป็นต้น ทฤษฎีที่จะใช้อธิบายเกี่ยวกับระบบเหล่านี้ได้อย่างดีมีอยู่ 2 ทฤษฎี คือ

14.3.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับเพลต (Plate Theory)

หลักการของทฤษฎีนี้ได้เริ่มเสนอใช้ในการทำงานของการกลั่นแบบใช้คอลัมน์ แต่ผู้ที่นำเอาทฤษฎีนี้มาใช้เกี่ยวกับ partition chromatography คือ Martin และ Synge ทฤษฎีนี้ได้สมมติว่าคอลัมน์แบ่งออก

เป็นโซน ๆ (zone) เรียกว่า theoretical plates ความสูงของแต่ละโซนหรือ height equivalent to a theoretical plate ซึ่งใช้อักษรย่อว่า HETP และหาได้โดยสมมติว่าในแต่ละชั้นจะมีสมดุลที่สมบูรณ์ระหว่างแก๊สเฟสกับลิควิดเฟส (liquid phase) เกิดขึ้น Martin และ Synge ได้สร้างสมการเพื่อแสดงถึงปริมาณทั้งหมดของตัวถูกละลาย (q_n) ในเพลตที่ n และปริมาตรของโมบายเฟสที่ผ่านเข้าไปในคอลัมน์ ดังสมการ

$$q_n = \frac{1}{(2\pi n)^{1/2}} \exp\left[-\frac{|(V/V_R) - n|^2}{2n}\right] \qquad \text{---------(14.1)}$$

เมื่อ V_R = retention volume per plate

V = retention volume ทั้งหมด

ถ้า $q_n = V_R C_n$ เมื่อ C_n เป็นความเข้มข้นของตัวถูกละลายในโมบายเฟสของเพลตที่ n แล้ว

$$C_n = \frac{1}{V_R (2\pi n)^{1/2}} \exp\left[-\frac{|(V/V_R) - n|^2}{2n}\right] \qquad \text{---------(14.2)}$$

$$C_n = \frac{1}{V_R \sqrt{n}\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(V - nV_R)^2}{2(V_R\sqrt{n})^{1/2}}\right] \qquad \text{---------(14.3)}$$

สมการ 14.2 และ 14.3 เป็นรูปแบบของสมการกราฟความผิดพลาดธรรมดา (normal error curve) จากคุณสมบัติทางเราขาคณิตของกราฟ (geometric properties) สามารถแสดงให้เห็นได้ว่า

$$n = 16\left(\frac{V_R}{w}\right)^2 \qquad \text{---------(14.4)}$$

เมื่อ w = ความกว้างของฐานพีก

V_R = retention volume

สมการที่ 14.4 นี้ใช้วัดประสิทธิภาพ (efficiency) ของคอลัมน์ บางครั้งจำนวนเพลต, n, สามารถหาได้จากความกว้างของพีกที่ครึ่งความสูง (bandwidth at half-height) $W_{0.5}$

จากสถิติ

$$W = \left(\frac{2}{1n2}\right)^{1/2} W_{0.5} \qquad \text{---------(14.5)}$$

สมการ 14.4 สามารถเขียนได้เป็น

$$n = 8\ 1n2\left(\frac{V_R}{W_{0.5}}\right)^2$$

$$= 8(2.30 \log 2)\left(\frac{V_R}{W_{0.5}}\right)^2 \qquad \text{---------(14.6)}$$

$$= 5.54\left(\frac{V_R}{W_{0.5}}\right)^2$$

ถ้าทราบจำนวน Theoretical plates ของคอลัมน์ จะสามารถคำนวณหาขนาดสูงสุดของสารตัวอย่างได้ดังสมการ

$V_{max} = a(V_R^0\sqrt{n})$ ---------(14.7)

V_{max} = ปริมาตรของสารตัวอย่างที่สามารถฉีดเข้าไป

a = ค่าคงที่และหาได้จากการทดลองโดยฉีดสารปริมาณน้อย ๆ หลายครั้งจนไม่มีความแตกต่างของ resolution

V_R^0 = corrected retention volume ที่เกี่ยวกับความแตกต่างของความดันในคอลัมน์

เมื่อคำนวณหาค่า n ได้แล้ว และรู้ความยาวของคอลัมน์ก็สามารถคำนวณหาค่า HETP ได้

$$h = \text{HETP} = \frac{L}{n} = L\left(\frac{W}{V_R}\right)^2$$

$$= \frac{L}{16}\left(\frac{W}{t_R}\right)^2 \qquad \text{---------(14.8)}$$

L = ความยาวของคอลัมน์

W = ความกว้างของฐานพีก

t_R = retention time

สำหรับ plate theory จะบอกให้เรารู้ว่า ถ้าอัตราการไหลของแก๊ส (flow rate) เพิ่มขึ้น HETP จะมีค่าน้อยลง จากการทดลองเมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า HETP เทียบกับอัตราการไหลของแก๊สจะมีค่าต่ำสุดเสมอ

14.3.2 ทฤษฎีเกี่ยวกับอัตราความเร็ว (Rate Theory)

แม้ว่า HETP จะเป็นหลักการที่มีประโยชน์และให้ข้อมูลคร่าว ๆ แต่ Plate Theory ไม่สามารถอธิบายกลไกในการหาแฟกเตอร์ต่าง ๆ ได้ จึงต้องใช้วิธีการที่แยบคายกว่า นั่นคือ Rate Theory ซึ่งจะอธิบายพฤติกรรมของโครมาโทกราฟีได้ ทฤษฎีนี้ขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ เช่น อัตราการถ่ายเทของมวลระหว่างเฟสคงที่กับเฟสเคลื่อนที่ อัตราการแพร่กระจายของตัวถูกละลายในคอลัมน์ อัตราการไหลของแก๊สพาและไฮโดรไดนามิก (hydrodynamics) ของเฟสเคลื่อนที่

Glueckauf ได้ศึกษาสาเหตุที่มีผลต่อกระบวนการโครมาโทกราฟี 4 แฟกเตอร์ด้วยกัน คือ

1. การแพร่กระจาย (diffusion) ในเฟสเคลื่อนที่จากปกติไปในทิศทางของการไหล

2. การแพร่กระจายในลักษณะตามยาว (longitudinal) ในเฟสเคลื่อนที่

3. การแพร่กระจายเข้าไปในอนุภาค

4. ขนาดของอนุภาค

จากโครมาโทแกรมที่ได้ สามารถชี้ให้เห็นได้ว่าการแยกสารนั้นดีขนาดไหน สามารถอธิบายได้จากเหตุผล 2 ประการ คือ

ก. จุดศูนย์กลางของตัวถูกละลายแต่ละโซนแยกออกจากกันได้ดีหรือไม่

ข. แต่ละโซนที่แยกได้อยู่ใกล้กันเพียงใด

ในการแยกสารแต่ละครั้งอาจจะประสบผลสำเร็จเพียงข้อใดข้อหนึ่งก็ได้ การที่แต่ละโซนจะแยกออกจากกันได้มากน้อยเพียงใดนั้นย่อมขึ้นอยู่กับตัวแปร 3 อย่าง คือ การแพร่กระจายแบบธรรมดา (ordinary diffusion) การแพร่กระจายแบบเอ็ดดี (Eddy diffusion) และความไม่สมดุลเฉพาะแห่ง ซึ่งจะได้กล่าวต่อไปดังนี้

การแพร่กระจายแบบธรรมดา (Ordinary Diffusion)

กระบวนการนี้เป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างระหว่างบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกับบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ ดังนั้นจะเกิดการเคลื่อนที่ของสาร (migration) จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำในทิศทางตามคอลัมน์ การแพร่กระจายแบบนี้เกิดขึ้นในระดับโมเลกุลหลังจากที่โมเลกุลได้มีการชนกันแล้ว

การแพร่กระจายแบบเอ็ดดี (Eddy Diffusion)

ถ้านึกถึงภาพของคอลัมน์ที่บรรจุด้วยอนุภาคที่มีขนาดเท่ากัน ตามคอลัมน์จะมีช่องว่าง (void space) ระหว่างอนุภาคตลอดคอลัมน์อย่างสม่ำเสมอ เมื่อขนาดของอนุภาคเล็กลง ทำให้ยากต่อการควบคุมขนาดของอนุภาคให้เท่ากันตลอด และยากต่อการป้องกันไม่ให้อนุภาคแตกได้ ดังนั้นช่องว่างที่เกิดขึ้นในคอลัมน์จะไม่สม่ำเสมอ เมื่อสารตัวอย่างเคลื่อนเข้าไปในคอลัมน์ จะทำให้บางโมเลกุลของสารเคลื่อนที่ไปได้เร็วกว่าและได้ระยะทางมากกว่า บางโมเลกุลอาจเคลื่อนที่ไปได้ช้าและได้ระยะทางน้อยกว่าเมื่อเทียบกับจุดศูนย์กลางของโซนดังแสดงในรูปที่ 14.2 เพราะฉะนั้น กระบวนการแพร่กระจายแบบเอ็ดดีเป็นผลมาจากการไหลของสารในคอลัมน์ที่มีช่องว่างไม่สม่ำเสมอ และอนุภาคมีขนาดต่าง ๆ กัน

รูปที่ 14.2 แสดงการเกิดการแพร่กระจายแบบเอ็ดดี (Eddy diffusion)

การสมดุลเฉพาะแห่ง (Local Equilibrium)

เมื่อบริเวณของโมเลกุลของตัวถูกละลายเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ (สมมติว่าเป็นแบบเกาส์เซียน) จะมีความเข้มข้นของส่วนที่เคลื่อนที่มาก่อน ส่วนกลางและส่วนที่เป็น tailing แตกต่างกัน สาเหตุนี้เนื่องมาจากอัตราการเกิดสมดุลตลอดคอลัมน์นั้นแตกต่างกัน ฉะนั้น ในแต่ละส่วนของคอลัมน์ (section) หรือ theoretical

plate จะพยายามทำให้เกิดสมดุลด้วยการเปลี่ยนความเข้มข้นต่าง ๆ กันของโซนในเฟสเคลื่อนที่ เช่น บางเวลาความเข้มข้นเพิ่มขึ้น และบางเวลาความเข้มข้นลดลง ดังนั้น ในกระบวนการทั้งหมดจะเกิดความไม่สมดุลขึ้นในแต่ละ theoretical plate และอาจสรุปได้ว่าถ้าให้อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่เพิ่มขึ้น จะเป็นการเพิ่มให้ความไม่สมดุล (nonequilibrium) ให้เกิดมากขึ้นด้วย

จากกระบวนการทั้งสามที่กล่าวมานี้ล้วนเป็นการแพร่กระจายแบบสุ่ม (random diffusion) ทั้งสิ้น ถ้าจะประเมินผลจากการที่โซนกว้างขึ้นเหมือนกับการเดินแบบสุ่ม โมเลกุลของสารที่เคลื่อนไปข้างหน้าหรือเคลื่อนถอยหลังก็เหมือนกับเดินทางไปข้างหน้าและเดินถอยหลัง จะทำให้ได้กราฟของความเข้มข้นเป็นแบบเกาส์เซียน การกว้างขึ้นของกราฟจากปกติอาจจะอธิบายได้ด้วยค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, σ) โดยให้ σ เป็นโมเดลของการเดินแบบสุ่ม และจำนวนก้าวที่เดินเป็น n ความยาวของแต่ละก้าวเป็น l ดังนั้น

$$\sigma = l\, n^{1/2} \qquad \text{----------(14.9)}$$

จากสมการ 14.9 แสดงว่าความกว้างของโซนเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความยาวของก้าว เราทราบจากทางสถิติว่า ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานไม่ใช่เป็นค่าทางผลบวก แต่ค่า variance ซึ่งเป็นค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานยกกำลังสอง และเป็นค่าทางผลบวกได้ ฉะนั้น ในกระบวนการทางโครมาโทกราฟีที่ทำให้การแพร่กระจายเกิดขึ้นเป็น 3 แบบข้างต้น จึงสามารถใช้ค่าผลรวมของ variances แทนได้เป็น

$$\sigma^2 = \Sigma \sigma_i^2 \qquad \text{----------(14.10)}$$

เมื่อ $\Sigma \sigma_i$ เป็นผลรวมของ σ_D (การแพร่กระจายแบบธรรมดา) σ_E (การแพร่กระจายแบบเอ็ดดี) และ σ_K (การแพร่กระจายแบบ non-equilibrium)

กระบวนการแพร่กระจายแบบธรรมดา (σ_D) สามารถทำให้ชัดเจนขึ้นได้ด้วยการใช้สมการการแพร่กระจายของไอน์สไตน์ (Einstein diffusion equation)

$$\sigma_D^2 = 2\,Dt \qquad \text{----------(14.11)}$$

เมื่อ D = ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่กระจาย

t = เป็นเวลาที่โมเลกุลใช้ในเฟสเคลื่อนที่จากจุดเริ่มต้นของกระบวนการ และ t นี้อาจจะแสดงได้ในรูปของระยะทางที่โซนเคลื่อนที่ไป L และความเร็วของเฟสเคลื่อนที่เป็น u ดังนั้น

$$t = \frac{L}{u} \qquad \text{----------(14.12)}$$

จากสมการ 14.11 จะได้เป็น

$$\sigma_D^2 = \frac{2\,DL}{u} \qquad \text{----------(14.13)}$$

กระบวนการแพร่กระจายแบบเอ็ดดี (σ_E) เป็นการอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงวิถีทาง (path way) และความเร็วของตัวถูกละลาย หรืออธิบายถึงระยะทางและความเร็วของโมเลกุลของตัวถูกละลายว่าเคลื่อนที่เร็วหรือช้า จึงสามารถใช้ความยาวของแต่ละก้าวและจำนวนก้าวมาอธิบายปริมาณของการแพร่กระจายแบบนี้ จำนวนของก้าวสามารถหาได้จากความยาวของคอลัมน์ และความยาวของแต่ละก้าว (d_p)

$$n = \frac{L}{d_p} \qquad \text{----------(14.14)}$$

ค่าของ d นี้สามารถเทียบได้กับค่าของ I ในสมการ (14.9) และ L/d เป็นจำนวนก้าว แทนค่าลงในสมการที่14.9 จะได้

$$\sigma_E = d_p (L/d_p)^{1/2} \qquad \text{----------(14.15)}$$

$$= (Ld_p)^{1/2}$$

สมการนี้แสดงให้เห็นว่า การแพร่กระจายแบบเอ็ดดีมีผลต่อการขยายโซนโดยเพิ่มขึ้นเป็นกรณ์ที่สองของระยะทางที่โซนเคลื่อนที่และขนาดของอนุภาค

สมการที่ 14.11 และ 14.15 เป็นผลมาจากการแพร่กระจายแบบธรรมดา และการแพร่กระจายแบบเอ็ดดีซึ่งจะทำให้เกิดโซนกว้างขึ้น ต่อไปนี้จะแสดงผลของความไม่สมดุล (nonequilibrium effects) ซึ่งเกี่ยวข้องกับเวลาที่ใช้อยู่ในเฟสทั้งสองของโมเลกุลของตัวถูกละลาย เพื่อที่จะให้เขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ควรจะต้องเพิ่มเทอมขึ้นอีก คือ

k_1 = เป็นอัตราแทรนซิชัน (transition rate) ของโมเลกุลจากเฟสเคลื่อนที่ไปยังเฟสคงที่ (stationary phase)

$1/k_1$ = เป็นเวลาเฉลี่ยที่ต้องใช้ทำให้เกิดการดูดซับ (sorption) หนึ่งครั้ง

k_2 = เป็นอัตราแทรนซิชันของโมเลกุลจากเฟสคงที่ไปยังเฟสเคลื่อนที่

$1/k_2$ = เป็นเวลาเฉลี่ยที่ต้องใช้ทำให้เกิดการคายการดูดซับ (desorption) หนึ่งครั้ง

เพราะฉะนั้น เวลาที่จะต้องใช้ในการทำให้โซนของตัวถูกละลายเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ยาว (L) คือ

$$t = \frac{L}{Ru} \qquad \text{---------(14.16)}$$

Ru = ความเร็วของโซน

R = เป็นส่วนหนึ่ง (fraction) ของโมเลกุล ของตัวถูกละลายที่อยู่ในเฟสเคลื่อนที่และ (1 – R) อยู่ในเฟสคงที่

u = ความเร็วของเฟสเคลื่อนที่

เวลาที่ส่วนหนึ่งของโมเลกุล (1 – R) ใช้ในเฟสคงที่คือ

$$t = \frac{(1 - R)L}{Ru} \qquad \text{----------(14.17)}$$

จำนวนโมเลกุลที่เกิดการคายการดูดซับ คือ เวลาที่ใช้ในเฟสคงที่ของโมเลกุล หารด้วย $1/k_2$

$$\therefore n_{des} \text{ (desorption)} = \frac{(1-R)L/Ru}{1/k_2} = \frac{k_2(1-R)L}{Ru} \quad \text{----------(14.18)}$$

เนื่องจากมีเฟสที่ต้องถ่ายเท 2 เท่า เช่น มีกระบวนการคายการดูดซับ ดังนั้น จำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ไประหว่างเฟสทั้งสอง (n)

$$n = \frac{2k_2(1-R)L}{Ru} \quad \text{----------(14.19)}$$

เพื่อที่จะหาระยะทางที่โมเลกุลเคลื่อนที่ถอยหลังโดยเทียบกับศูนย์กลางของโซน, l, จึงควรจะต้องพิจารณา $1/k_2$ ซึ่งเป็นค่า lifetime ของโมเลกุลในเฟสคงที่

ศูนย์กลางของโซนเคลื่อนที่ไปข้างหน้า เป็น $|Ru\,(1/k_2)|$ หรือ Ru/k_2 ระหว่างเวลาที่โมเลกุลจะอยู่ในเฟสคงที่ ดังนั้น ความยาวของก้าวเป็น Ru/k_2 ด้วย โดยเหตุผลอย่างเดียวกัน โมเลกุลที่เคลื่อนที่ไปอยู่ข้างหน้าของศูนย์กลางของโซนจะได้ผลอย่างเดียวกัน

สมการที่แสดงถึงผลของ non equilibrium ต่อการขยายกว้างของโซน สามารถจะอธิบายได้จากสมการข้างล่างนี้ด้วยการแทนค่า l ด้วย Ru/k_2 และแทนค่า n ด้วย $2k_2(1-R)$ ในสมการที่ 14.9 จะได้เป็น

$$\sigma_k = \frac{Ru}{k_2}\left[\frac{2k_2(1-R)L}{Ru}\right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{2R(1-R)Lu}{k_2}\right]^{1/2} \quad \text{----------(14.20)}$$

สมการ 14.20 แสดงให้เห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราเร็วการไหลของแก๊สจะทำให้ผลของความไม่สมดุล (non-equilibrium effects) เพิ่มมากขึ้น แต่ถ้าทำให้โมเลกุลของตัวถูกละลายเกิดการแลกเปลี่ยนกันอย่างรวดเร็วระหว่างเฟสทั้งสองจะทำให้ผลต่างที่เกิดขึ้นลดลง

เมื่อนำค่าที่เหมาะสมจากสมการ 14.11, 14.15 และ 14.20 ไปแทนค่าในสมการ 14.10 จะได้เป็น

$$\sigma^2 = 2Dt + Ld_p + \frac{2R(1-R)Lu}{k_2} \quad \text{----------(14.21)}$$

จากสมการ 14.12 $t = L/u$ นำไปแทนค่าในสมการ 14.21

$$\therefore \sigma^2 = \frac{2DL}{u} + Ld_p + \frac{2R(1-R)Lu}{k_2} \quad \text{----------(14.22)}$$

$$\sigma^2 = L\left[\frac{2D}{u} + d_p + \frac{2R(1-R)u}{k_2}\right] \quad \text{----------(14.23)}$$

Martin และ Synge ได้นำ height equivalent to a theoretical plate, h, มาใช้ในการวัดความกว้างของโซน

$$h = \frac{\sigma^2}{L} \qquad \text{----------(14.24)}$$

ดังนั้น สมการ 14.23 อาจเขียนใหม่ได้เป็น

$$h = \frac{2D}{u} + d_p + \frac{2R(1-R)u}{k_2} \qquad \text{----------(14.25)}$$

$$h = d_p + \frac{2D}{u} + \frac{2R(1-R)u}{k_2} \qquad \text{----------(14.26)}$$

เพื่อที่จะหาค่าความเร็วการไหลของแก๊ส (u) ให้ถูกต้อง สามารถทำได้โดยทำ first derivative จากสมการ 14.25 แล้วให้ค่า dh/du เป็นศูนย์ จะได้เป็น

$$u = \left[\frac{k_2 D}{R(1-R)}\right]^{1/2} \qquad \text{----------(14.27)}$$

สมการของ Van Deemter เป็นสมการที่ใช้อธิบายกระบวนการของแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งได้เพิ่มเติมขึ้นจากทฤษฎีของ Glueckauf สมการนี้ได้สร้างขึ้นจากการพิจารณาถึงอุปสรรคต่อการถ่ายเทมวล (mass transfer) ระหว่างเฟสทั้งสองอันเนื่องมาจากการแพร่กระจาย คือ

$$h = \frac{2\,D_c}{u} + \frac{8}{\pi^2}\frac{k'}{(1+k')^2}\left(\frac{d_f^2}{D_l}\right)u \qquad \text{----------(14.28)}$$

เมื่อ D_c = การแพร่กระจายตามยาวของตัวถูกละลายในแก๊สเฟสทั้งหมด

k' = capacity factor

d_f = effective film thickness ของลิควิดเฟส

D_l = ค่าการแพร่กระจาย (diffusivity) ของตัวถูกละลายในลิควิดเฟส

u = อัตราเร็วของแก๊สเฟส

ในสมการ 14.27 เทอมแรกเป็นผลที่เกิดจากการแพร่กระจายตามยาวทั้งหมด และเทอมที่สองเป็นผลจากอุปสรรคที่มีต่อการถ่ายเทมวลในลิควิดเฟส

D_c เป็นผลรวมของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายที่ปรากฏ (D_a) และการแพร่กระจายของโมเลกุล (D_g)

$$\therefore\ D_c = D_a + \gamma D_g \qquad \text{----------(14.29)}$$

γ = แฟกเตอร์ที่เกี่ยวกับการแพร่กระจายที่ไม่มีรูปแบบ (irregular diffusion patterns) และโดยทั่วไปจะมีค่าน้อยกว่าหนึ่ง เพราะการแพร่กระจายของโมเลกุลใน packed columns น้อยกว่าใน open tubes

Klinkenberg และ Sjenitjer ได้แสดงทางสถิติให้เห็นว่า

$$D_a = \lambda u d_p \qquad \text{----------(14.30)}$$

เมื่อ λ เป็นค่าคงที่มีลักษณะเฉพาะของการบรรจุ (packing) ถ้า $\lambda > 1$ แสดงว่าการบรรจุคอลัมน์ไม่สม่ำเสมอ และถ้า $\lambda < 1$ แสดงว่าคอลัมน์บรรจุสม่ำเสมอดี

d_p เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคมีหน่วยเป็นเซนติเมตร จากการพิจารณาถึงสาเหตุต่าง ๆ ที่ได้กล่าวมาแล้วทั้งหมดรวมกับสมการ 14.27 และ 14.29 จะได้ดังนี้

$$h = 2\lambda d_p + \frac{2\lambda D_g}{u} + \frac{8\,k'}{\pi^2\,(1+k')^2}\left(\frac{d_f^2}{D_l}\right)u \qquad \text{----------(14.31)}$$

จากสมการนี้สามารถทำนายได้ว่าคอลัมน์จะมีประสิทธิภาพการทำงานสูงสุดจะต้องทำให้เทอมต่าง ๆ มีค่าน้อยลง และต้องให้อัตราการไหลคงที่

เทอมแรกเป็นส่วนที่เกี่ยวกับลักษณะของการบรรจุ

เทอมที่สองเป็นการแพร่กระจายตามยาวในแก๊สเฟส

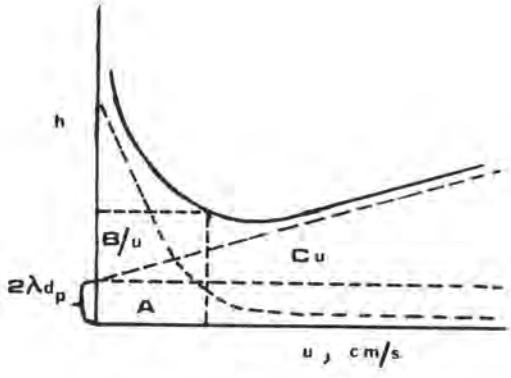
เทอมที่สามเป็นอุปสรรคของกระบวนการถ่ายเทมวล

สูตรทั่วไปสำหรับสมการ Van Deemter คือ

$$h = A + \frac{B}{u} + Cu \qquad \text{.....(14.31)}$$

เมื่อ $A = 2\lambda d_p$ = Eddy diffusion term

$B = 2\lambda D_g$ = longitudinal หรือ ordinary diffusion term



รูปที่ 14.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า h สัมพันธ์กับความเร็วของแก๊ส, u หรือ Van Deemter plot

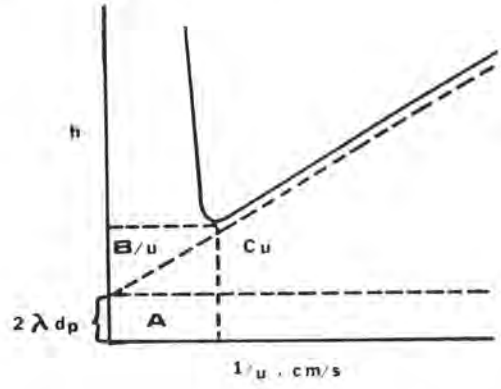
$$C = \left(\frac{8}{\pi^2}\right)\frac{k'}{(1+k')^2}\left(\frac{d_f^2}{D_l}\right)$$

$=$ non-equilibrium หรือ resistance to mass transfer term

สมการ 14.31 สามารถเขียนเป็นกราฟได้ดังแสดงในรูปที่ 14.3

$$h_{min} = A + (2BC)^{1/2}$$
$$u_{opt} = (BC)^{1/2}$$

แต่ถ้าเป็นการเขียนกราฟระหว่างค่า h กับ 1/ u จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 14.4



รูปที่ 14.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่า h กับ 1/u เป็น Rate theory equation plot

จากรูปทั้งสองนี้ (14.3, 14.4) จะเห็นว่าจุดตัดของส่วนที่เป็นเส้นตรงของแกน h มีค่าเท่ากับ $2\lambda d_p$ ดังนั้น ถ้าทราบขนาดของอนุภาค (d_p) ค่า λ สามารถคำนวณหาได้จากค่าความชันของส่วนที่เป็นเส้นตรง นอกจากนี้ อาจจะคำนวณหาความหนาของฟิล์ม, d_f ได้ถ้าทราบค่า D_l และ k'

ค่าคงที่ A, B, C สามารถหาได้จาก least square method การประมาณค่าของ B อาจจะคำนวณจากกราฟของ h-Cu กับ I/u และค่าของ C สามารถหาค่าโดยประมาณได้จากกราฟของ h-Bu กับ u

เมื่อพิจารณาดูสมการที่ 14.30 ถึงสาเหตุต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับ plate height จะพบว่าค่าของเทอม $2\lambda d_p$ สามารถทำให้ลดลงได้ โดยลดขนาดของอนุภาคลง แต่ถ้าขนาดของอนุภาคเล็กลงจะทำให้ความดันลดลง (pressure drop) ในคอลัมน์มากขึ้นด้วย โดยทั่วไป ค่าของ λ จะเพิ่มขึ้นเมื่อค่าของ d_p ลดลง เทอมต่าง ๆ ในสมการนี้ มีเพียงเทอมแรกอันเดียวที่ไม่ขึ้นกับอัตราเร็วของแก๊ส

เทอมที่สองคือ $2\lambda D_g/u$ เป็นการวัดผลของการแพร่กระจายของโมเลกุลบนโซนที่กว้างขึ้น เทอมนี้อาจจะลดลงได้ โดยการลด D_g ซึ่งจากทฤษฎีจลน์ (kinetic theory) ของแก๊ส ค่า D_g ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของไอ อุณหภูมิและความดัน การแพร่กระจายของโมเลกุลในแก๊สที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ๆ เช่น H_2 และ He จะมีค่ามากกว่าการแพร่ในแก๊สที่มีมวลโมเลกุลสูงกว่า เช่น N_2 หรือ CO_2 จากความจริงที่ว่าค่าความเร็วของแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (optimum gas velocity) มีค่าเท่ากับ $(B/C)^{1/2}$ ซึ่งหาได้จากการ differentiate สมการ 14.31 โดยเทียบกับ u แล้วให้ $dh/du = 0$ จะได้ $u_{opt.}\ (h_{min}) = (B/C)^{1/2}$

สำหรับเทอมที่สาม คือ ค่าอุปสรรคของการถ่ายเทมวลในลิควิดเฟส การที่จะลดเทอมนี้ได้ก็คือ ลดความหนาของลิควิดเฟส, D_f ลง ซึ่งจะทำให้ค่า k' ลดลง และเพิ่มค่า $k'/(1+k')^2$ ขึ้น อย่างไรก็ตาม การทำให้ลิควิดเฟสที่ฉาบบนผิวของอนุภาคบางมาก ๆ โอกาสที่ตัวถูกละลายจะถูกดูดซับบนผิวของ solid support อาจเกิดขึ้นได้ และทำให้พีกที่ได้มีเทลลิง (tailing)

ค่า k' ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้น เมื่อต้องการเพิ่ม k' และลด $k'/(1+k')^2$ ลงทำได้โดยการลดอุณหภูมิ เพราะการลดอุณหภูมิจะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น และจะไปลด D_l ลง ดังนั้น ผลที่เกิดจาก $k'/(1+k')^2$ และ D_l จึงหักล้างกันไป จะเห็นได้ว่าค่า HETP ที่หาได้มีส่วนเกี่ยวข้องกับการบรรจุคอลัมน์ ภาวะของการทดลองและสมบัติของตัวถูกละลาย ด้วยเหตุนี้ คอลัมน์แต่ละชนิดจึงมีค่า HETP แตกต่างกันไปตามชนิดของตัวถูกละลาย สมการของ Van Deemter ที่เกี่ยวกับ plate height นี้ได้ถูกดัดแปลงไปเมื่อมีแฟกเตอร์อื่น ๆ เข้ามาเกี่ยวข้องอีกมากมาย

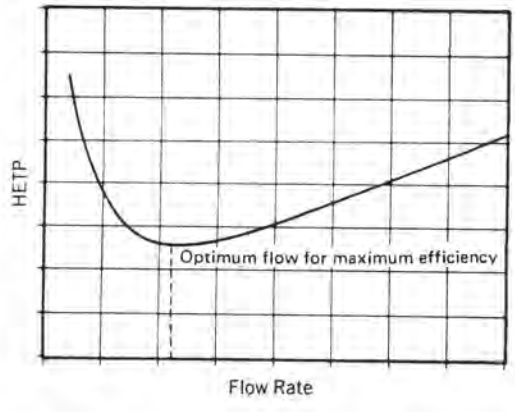
ต่อไปนี้จะได้กล่าวถึงรายละเอียดของแต่ละส่วนของเครื่องมือและข้อมูลต่าง ๆ ที่ควรทราบเพิ่มเติมดังนี้

14.4 แก๊สพา (Carrier Gas)

เป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่างที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ injection port ให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้จะต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องควบคุมให้คงที่

แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม หรือแก๊สไฮโดรเจน ลักษณะที่ดีของแก๊สพาควรจะเป็นดังนี้ คือ

1. ควรมีสมบัติเฉื่อย เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่างหรือตัวทำละลายหรือเฟสคงที่
2. เป็นแก๊สที่มีการแพร่น้อยและมีมวลโมเลกุลต่ำ
3. สามารถจัดหาได้ง่ายและมีความบริสุทธิ์สูง



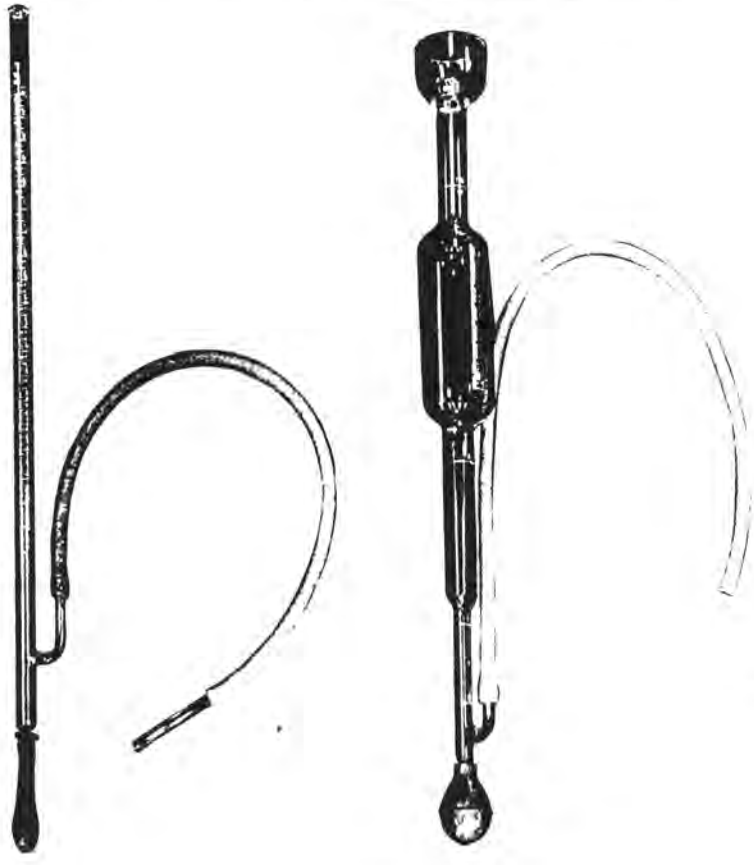
รูปที่ 14.5 แสดง Van Deemter plot

4. ราคาไม่แพง

5. เป็นแก๊สที่เหมาะสำหรับใช้กับดีเทคเตอร์ได้ แก๊สพาที่ออกจากท่อแก๊สควรทำให้บริสุทธิ์ขึ้นโดยให้ผ่านท่อที่บรรจุด้วย molecular seive เพื่อช่วยขจัดไอน้ำหรือไอน้ำมัน

นอกจากนี้ ประสิทธิภาพของคอลัมน์ (column efficiency) ยังขึ้นอยู่กับการเลือกใช้อัตราการไหลของแก๊สพาซึ่งคอลัมน์แต่ละชนิดจะมีค่าอัตราการไหลที่เหมาะสมที่สุด (optimum flow rate) ต่าง ๆ กัน และสามารถหาได้โดยทำการทดลองง่าย ๆ คือ ทำ van Deemter plot ซึ่งเป็นการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่า HETP กับอัตราการไหลของแก๊ส จะได้กราฟดังรูปที่ 14.5 optimum flow rate คืออัตราการไหลของแก๊สที่ค่า HETP ต่ำที่สุดหรือมีจำนวนเพลท (plate) สูงสุด

การวัดอัตราการไหลของแก๊สกระทำได้ง่าย ๆ โดยใช้เครื่องมือ (flow meter) ดังรูปที่ 14.6



(a) *(b)*

รูปที่ 14.6 แสดง flow meter ที่ใช้ฟองสบู่ (a) ขนาด 10 mL (b) เป็นชนิดมี 3 ขนาด (1, 10 และ 100 mL)

ในเครื่อง GC สมัยใหม่มักจะมี flow meter เพื่อใช้บอกอัตราการไหลของแก๊สไว้เรียบร้อย

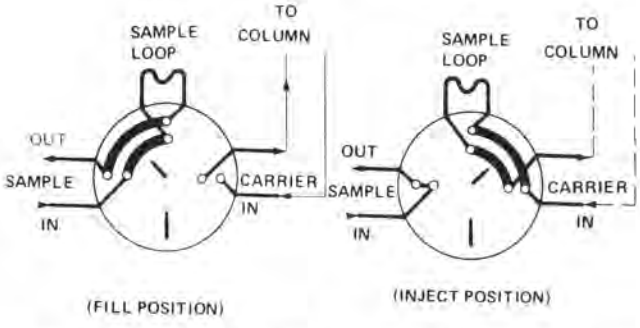
14.5 ระบบของการใส่สารตัวอย่าง (Sample Inlet Systems)

การนำสารตัวอย่างฉีดเข้าไปในเครื่อง GC เพื่อวิเคราะห์นั้นมีวิธีการแตกต่างกันไปแล้วแต่ชนิดของสารตัวอย่าง เช่น เป็นแก๊ส ของเหลว หรือของแข็ง ถ้าเป็นของเหลวหรือของแข็งสารนั้นระเหยยากหรือง่าย คอลัมน์ที่ใช้เป็นอะไร เช่น เป็น packed column หรือ capillary column การออกแบบเครื่องมือในส่วนนี้จะแตกต่างกันออกไปเพื่อให้ทำงานได้ตามวัตถุประสงค์และมีประสิทธิภาพ โดยทั่วไปส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างเข้าไป (inlet) จะมีเครื่องให้ความร้อน (heater) ประกอบอยู่ด้วยเพื่อทำให้สารตัวอย่างกลายเป็นไอ ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ก็มักจะน้อย

14.5.1 Gas Sample Inlet

โดยทั่วไปตัวอย่างที่เป็นแก๊สมักจะใช้ฉีดเข้าไปด้วย gas-tight syringes แต่วิธีที่ดีที่สุดใช้ gas sampling valve ดังแสดงในรูปที่ 14.7 แก๊สตัวอย่างจะฉีดเข้าไปเก็บไว้ในลูพ (loop) เมื่อหมุน sampling valve แก๊สตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์วิธีการนี้จะให้ค่า reproducibility ดีกว่า 0.5%

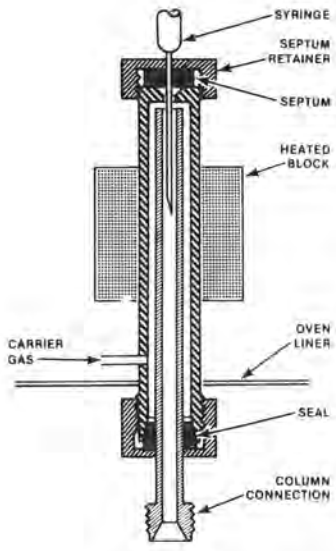
GAS SAMPLING VALVE



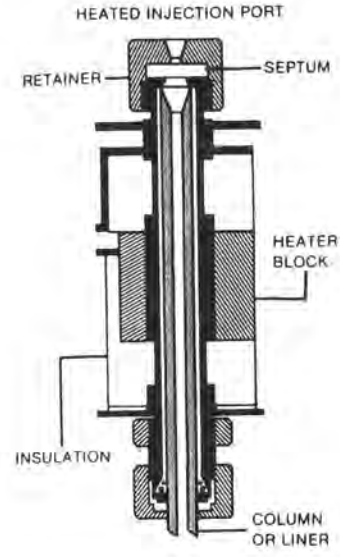
รูปที่ 14.7 แสดงการฉีดแก๊สตัวอย่าง โดยการใช้ gas sampling valve

14.5.2 Liquid Sample Inlets

สารตัวอย่างที่เป็นของเหลวโดยมากจะใช้ microsyringe ฉีดเข้าไปผ่าน silicone septum ไปยังปลายของคอลัมน์ หรืออาจใช้วิธีฉีดเข้าไปที่ flash vaporizer ดังรูปที่ 14.8 และ 14.9 สารตัวอย่างจะถูกเปลี่ยนให้เป็นไอ โดยความร้อนจาก heater block (รูปที่ 14.8 และ 14.9)



รูปที่ 14.8 แสดงลักษณะของ Flash vaporizer injection port



รูปที่ 14.9 แสดง Flash vaporizer ที่ใช้กับ glass column

เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการฉีดสารเข้าไปขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่างและคอลัมน์ วิธีการที่ใช้วิเคราะห์อาจเป็น isothermal หรือ temperature programmed ทั้งนี้สิ่งที่สำคัญที่ต้องคำนึงถึงคือ retention time จะต้อง reproducible และให้การแยกที่ดี (good resolution)

โดยทั่วไป อุณหภูมิของ injection port ควรจะต้องสูงพอที่จะทำให้สารกลายเป็นไอ แต่ให้ต่ำกว่าอุณหภูมิจำกัด (temperature limit) ของลิควิดเฟสที่ใช้ในคอลัมน์ และไม่ควรใช้อุณหภูมิสูงเกินไป เพราะอาจทำให้ลิควิดเฟสระเหยออกไปหรือเกิดการสลายตัว ซึ่งจะทำให้เกิด base line ไม่คงที่และเกิดการดริฟท์ (drift)

14.5.3 สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง (Solid Sample)

การวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของแข็งด้วยเทคนิค GC นั้น กระทำได้ค่อนข้างยากกว่าสารตัวอย่างที่เป็นแก๊สหรือเป็นของเหลว เพราะต้องใช้อุณหภูมิในการเปลี่ยนให้เป็นไอสูงกว่า อย่างไรก็ตาม วิธีวิเคราะห์ด้วย GC นั้น ก็สามารถกระทำได้โดยนำสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งนั้นไปละลายในตัวทำละลายเสียก่อน แล้วจึงทำตามวิธีในข้อ 14.5.2 ทั้งนี้ตัวทำละลายที่เลือกใช้จะต้องละลายสารตัวอย่างได้หมด ไม่ร่วมชะล้าง (co-elute) กับสารใดสารหนึ่งในตัวอย่างนั้นและไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างนั้นด้วย ในบางกรณีอาจใช้อุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนสารที่เป็นของแข็งให้สลายตัวเป็นแก๊ส (pyrolysis equipment) โดยเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 1,000°ซ เมื่อเปลี่ยนให้เป็นแก๊สแล้วจึงนำเข้าเครื่อง GC ต่อไป

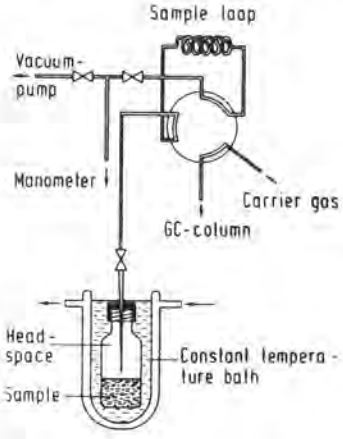
14.5.4 ใช้ Headspace Analysis

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของแข็งหรือของเหลวโดยที่มีสารที่ระเหยได้และระเหยไม่ได้ ถ้าต้องการจะหาส่วนที่ระเหยได้ สามารถทำได้โดยใช้ headspace technique ซึ่งต่างจากเทคนิค GC ทั่วไป

ตรงที่วิธีการใช้ sample injection เท่านั้น คือ จะนำส่วนที่เป็นไอซึ่งอยู่เหนือส่วนที่ไม่ระเหยที่เป็นของแข็งหรือของเหลวนั้นไปฉีดเข้าเครื่อง GC ต่อไป การวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของเหลวนี้จะได้ผลถูกต้องสมบูรณ์จะต้องประกอบด้วยขั้นตอนต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

(1) จะต้องรู้ปริมาณของสารตัวอย่างที่จะใส่ในขวด (vial) ที่ทราบขนาด ฝาขวดจะเป็น septum ที่เป็นยางปิด ขวดที่ใส่สารตัวอย่างจะต้องแช่ในอ่างน้ำที่อุณหภูมิคงที่ (80–90°C)

(2) เมื่อได้สมดุลแล้ว นำไอของสารตัวอย่างที่ทราบปริมาณแน่นอนไปวิเคราะห์ด้วย GC ต่อไป head space vessel มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 14.10



รูปที่ 14.10 แสดงการนำ head space sample ไปวิเคราะห์โดยใช้ gas sampling valve

14.5.5 เครื่องฉีดสารตัวอย่างอัตโนมัติ (Automatic Samplers หรือ Autosamplers)

สำหรับในกรณีที่มีสารตัวอย่างจำนวนมาก ๆ และต้องทำการวิเคราะห์ติดต่อกันเป็นเวลานาน การใช้เครื่องฉีดอัตโนมัติจึงเหมาะสมดี เพราะทำให้สะดวกและได้ผลวิเคราะห์ถูกต้องดีด้วย ด้วยเหตุนี้จึงทำให้มีผู้นิยมใช้กันเป็นจำนวนมาก บริษัทผู้ผลิตเครื่อง GC ทั้งหลายจึงประดิษฐ์เครื่องมือนี้ออกมาขายทั่วไป มีทั้งชนิดที่สามารถโปรแกรมเวลาในการฉีดสารตัวอย่างได้ด้วย และมีชนิดที่ใช้ syringe และให้สารตัวอย่างไหลผ่าน syringe เป็นต้น นอกจากนี้ ยังสามารถเลือกจำนวนครั้งของการวิเคราะห์แต่ละสารตัวอย่างได้ สารตัวอย่างจะใส่ไว้ในถาด (tray) ที่หมุนได้ แต่ถ้าสารตัวอย่างเป็นแก๊สก็จะใช้เป็น automatic gas-sampling valves เช่น ในการวิเคราะห์ตัวอย่างแก๊สจากโรงแยกแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น

14.5.6 ระบบใส่สารตัวอย่างสำหรับ capillary columns

เนื่องจากคอลัมน์ชนิดนี้เป็นชนิดหลอดเล็ก (capillary tube) ทำให้มีความจุสารตัวอย่างต่ำ เมื่อเทียบกับคอลัมน์ชนิดบรรจุด้วยสารบางชนิด (packed column) ในทางปฏิบัติจริงมีเทคนิคที่ใช้กันอยู่กับคอลัมน์ชนิดนี้ 3 แบบ คือ

(1) split injection

(2) splitless หรือ direct injection

(3) "cool" on-column injection

ลักษณะเฉพาะของเทคนิคเหล่านี้ได้สรุปไว้ในตารางที่ 14.1

ตารางที่ 14.1 แสดงลักษณะเฉพาะของระบบฉีดสารตัวอย่างที่เป็นแบบ split, splitless และ on-column injections

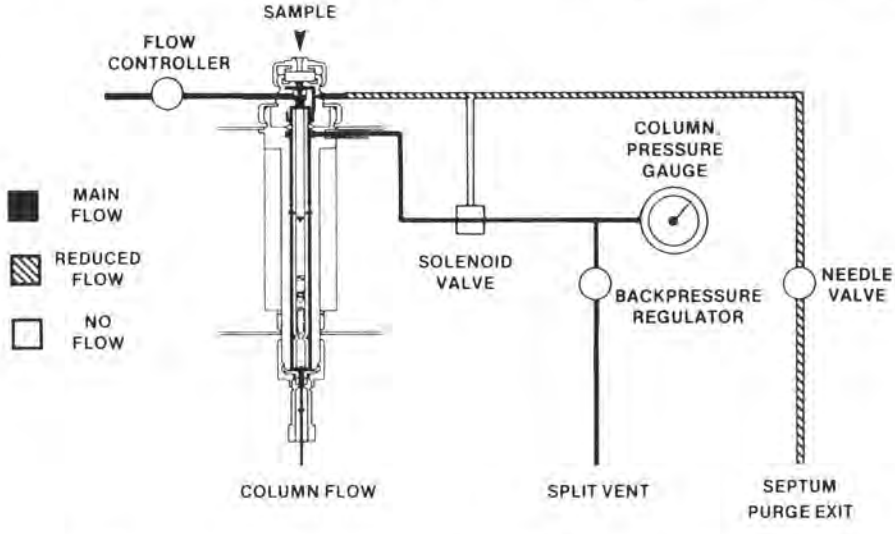
split	splitless	on-column
– ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (Major component analysis) – ใช้เป็นเทคนิคการระเหยสารอย่างรวดเร็ว – เป็นเทคนิคฉีดสารอย่างรวดเร็ว – ใช้อัตโนมัติได้ – ใช้กับงานประจำ – ใช้หาปริมาณทางอ้อม	– ใช้วิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ (trace analysis) – ใช้เป็นเทคนิคการระเหยสารอย่างรวดเร็ว – เป็นเทคนิคฉีดสารช้า ๆ – ใช้อัตโนมัติได้ – ใช้กับวิธีการยุ่งยาก – ใช้หาปริมาณได้โดยตรง	– ใช้วิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ (trace analysis) – ใช้เป็นเทคนิคฉีดสารแบบเย็น (cool) โดยสารที่ฉีดจะไม่เป็นไอ – เป็นเทคนิคฉีดสารอย่างรวดเร็ว – ใช้ฉีดด้วยมือ (manual) – ใช้กับงานประจำ – ใช้หาปริมาณได้โดยตรง

(1) *Split Injection* เนื่องจากเป็นการยากที่จะฉีดสารจำนวนน้อย ๆ (0.001–0.5 μL) เข้าไปใน capillary column จึงทำให้ระบบนี้ได้พัฒนาขึ้น โดยสารที่ฉีดเข้าไปจะถูกเปลี่ยนให้เป็นไอ ๆ ของสารจะมีการผสมกันก่อนที่จะถึงจุดแบ่งแยกสารตัวอย่าง ที่จุดนี้ไอของสารตัวอย่างส่วนน้อยและปริมาณแน่นอนจะเข้าไปในคอลัมน์ แต่ส่วนใหญ่จะถูกระบายออกไป

ส่วนที่เข้าคอลัมน์คำนวณได้จาก split ratio ดังสมการ

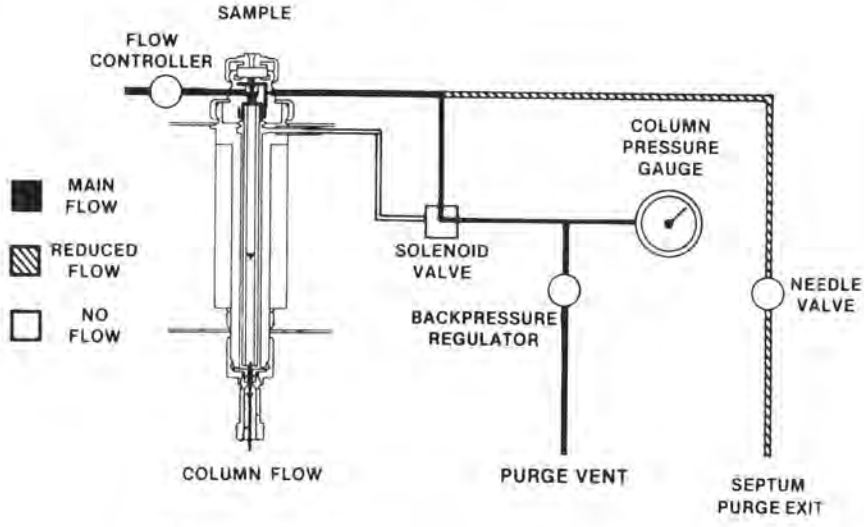
$$\text{split ratio} = \frac{\text{ส่วนที่ระบายออกไป}}{\text{ส่วนที่เข้าคอลัมน์}} \qquad \text{---------(14.32)}$$

split ratio จะมีค่าแตกต่างกันไปจาก 10 ถึง 1,000 ต่อ 1 ลักษณะของ split injection ดังแสดงในรูปที่ 14.11



รูปที่ 14.11 แสดงลักษณะของระบบฉีดสารที่เป็นแบบ split injection

(2) *Splitless Injection* โดยทั่วไปแล้ว splitless injection เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ (trace analysis) โดยที่สารตัวอย่างจะถูกทำให้เจือจางด้วยตัวทำละลาย แล้วให้สารตัวอย่างทั้งหมดเข้าสู่คอลัมน์ การใช้เทคนิคนี้ให้ความถูกต้องดี แต่บางครั้งต้องใช้เวลาและยุ่งยากพอสมควร ลักษณะของระบบ splitless injection ดังแสดงในรูปที่ 14.12



รูปที่ 14.12 แสดงลักษณะของระบบ splitless injection

(3) *"Cool" On-Column Injection* ระบบ cool on-column มีลักษณะคล้ายกับ splitless injection และใช้ในการวิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ (trace analysis) สำหรับระบบนี้สารตัวอย่างทั้งหมดจะเข้าสู่คอลัมน์โดยยังไม่เป็นไอ เทคนิคนี้เป็นวิธีที่ให้ผลถูกต้องที่สุด และอุปกรณ์ก็ทำได้ง่าย ๆ ลักษณะของภาพตัดของระบบ optimized on-column injector ดังแสดงในรูปที่ 14.13

การฉีดสารตัวอย่างเข้าในคอลัมน์โดยใช้เทคนิคนี้จะต้องคำนึงถึงหลัก 3 ประการด้วยกัน คือ

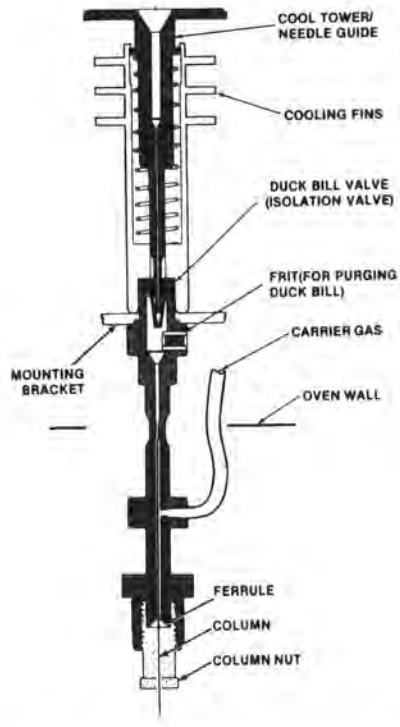
1. การฉีดสารจะต้องกระทำที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของตัวทำละลาย เพื่อป้องกันไม่ให้มีการกลายเป็นไอของตัวทำละลายในขณะฉีดสาร

2. การฉีดสารจะต้องกระทำด้วยความรวดเร็ว

3. ปริมาณของสารตัวอย่างที่จะฉีดเข้าไปควรมีขนาด 2 μL หรือน้อยกว่า แต่ถ้าใช้สารตัวอย่างมากกว่านี้จะทำให้ความกว้างของแถบโครมาโทแกรม (band width) ที่จุดเริ่มต้นกว้าง

14.6 คอลัมน์ (Columns)

คอลัมน์ (ที่เตรียมเรียบร้อยแล้ว) ถือเป็นหัวใจของการแยกสารด้วยเทคนิคทาง GC เมื่อแก๊สผสมหรือไอของสารที่ปนกันอยู่ในสารตัวอย่าง ผ่านคอลัมน์สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่าจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊ส



รูปที่ 14.13 แสดงภาพตัดขวางของระบบ optimized on-column injector

หรือไอผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วน ๆ ดังนั้น โครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์มาก

การที่จะเลือกใช้คอลัมน์ให้สามารถแยกสารตัวอย่างให้ได้ดีที่สุดนั้น ไม่มีวิธีไหนที่สามารถจะบอกได้นอกจากจะบอกได้กว้าง ๆ แล้วลองใช้ดูหรืออาจได้จากประสบการณ์เท่านั้น

14.8.1 ประเภทของคอลัมน์ (Type of Columns)

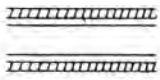
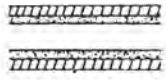
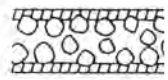
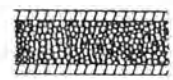
คอลัมน์ที่ใช้กันทั่วไปใน GC นั้นมี 2 ประเภท คือ

(1) *packed columns* มีอยู่ 2 ชนิด คือ partition column และ adsorption column สำหรับ partition column เป็นคอลัมน์เปล่าที่บรรจุด้วยอนุภาคของแข็งซึ่งมีสมบัติเฉื่อย (inert solid particles) แล้วฉาบผิว (coated) ด้วยสารอินทรีย์บางชนิดที่เรียกว่า liquid phase (ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป) อีกชนิดหนึ่งเป็นคอลัมน์ที่บรรจุด้วยอนุภาคของสารดูดซับ (adsorptive particles) เช่น alumina, activated charcoal, silica gel หรือ molecular sieves เป็นต้น

(2) *capillary columns* คอลัมน์ชนิดนี้ โดยทั่วไปเป็นหลอดรูเล็ก ๆ กลวง ทำด้วยเหล็กกล้าหรือเหล็กไร้สนิม แก้ว, quartz (fused silica) มีรัศมีภายใน 0.3–0.6 มม. ภายในฉาบผิวด้วย liquid phase เป็นฟิล์มบาง ๆ ตลอดรูเล็ก ๆ ซึ่งอาจมีความยาว 25–100 เมตร คอลัมน์ชนิดนี้แม้ว่าจะมีประสิทธิภาพ (efficiency) ของคอลัมน์ต่อหน่วยความยาวค่อนข้างต่ำ แต่สามารถใช้คอลัมน์ยาวมากได้ เพราะมี pressure drop เพียงเล็กน้อย ดังนั้น เมื่อใช้คอลัมน์ยาวมาก ๆ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการแยกมีค่าสูง และเมื่อใช้ภาวะที่เหมาะสม

แล้ว capillary column จะมีประสิทธิภาพในการแยกที่ดีที่สุด capillary column จำแนกออกได้เป็น 4 ชนิด และมีข้อดีและข้อเสีย ดังแสดงในตารางที่ 14.2

ตารางที่ 14.2 แสดงชนิดต่าง ๆ ของ capillary columns

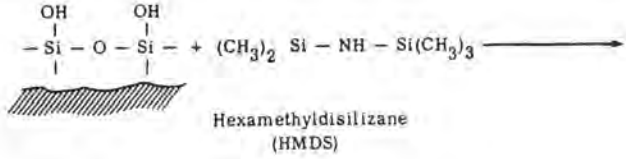
ชนิดของคอลัมน์	WCOT (wall coated open) tubular	SCOT (PLOT) (solid coated หรือ porous layer) open tubular	Packed capillary	Micropacked
ลักษณะการทำ				
วัสดุที่ใช้	แก้วหรือโลหะ	แก้วหรือโลหะ	แก้ว	แก้วหรือโลหะ
เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน	0.1 0.5 มม.	0.3 0.5 มม.	0.25 0.5 มม.	0.5—1.0 มม.
ความยาว	20—100 เมตร	20—25 เมตร	2—20 เมตร	0.3—5 เมตร
การเตรียม	ใช้ liquid phase ฉาบที่ผิวภายในหลอด	ผนังภายในฉาบด้วยดูดซับซึ่งมี diatomaceous earth หรือ silanized silica	เป็นหลอดแก้วหนา บรรจุด้วย solid support แล้วดึงให้มีเส้นผ่านศูนย์กลางตามต้องการ แล้วฉาบด้วย liquid phase	นำ solid support หรือ adsorbent ใส่ใน capillary tube ผลจะดีเมื่อ packing material มีขนาดเล็ก ๆ
ข้อได้เปรียบ	เป็นคอลัมน์ที่มี efficiency สูง	เป็นคอลัมน์ที่มี capacity สูงกว่า WCOT เพราะผิวภายในมีมากกว่า	เป็นคอลัมน์ที่ pack แน่นน้อยกว่า และมี pressure drop เล็กน้อยจึงเป็นคอลัมน์ที่มีประสิทธิภาพสูง เหมาะสำหรับ GSC	มี number of theoretical plate (NTP) สูงถึง 4,000—5,000 ต่อเมตร พีกที่ได้จะ sharp
ข้อเสีย	มี capacity ต่ำกว่าชนิดอื่น ๆ		มี pressure drop มากกว่า WCOT	มี pressure drop มาก จะใช้ column ยาวไม่ได้
ประโยชน์	ใช้วิเคราะห์สารที่ต้องการประสิทธิภาพในการแยกสูง ๆ	เหมือน wcot	ใช้ในการวิเคราะห์ที่ต้องการประสิทธิภาพการแยกมาก ๆ โดยใช้เวลาสั้น	ทำการวิเคราะห์ได้เร็ว เพราะใช้คอลัมน์สั้น

ตารางที่ 14.3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของ solid supports โดยคิดปริมาณเป็นเปอร์เซ็นต์

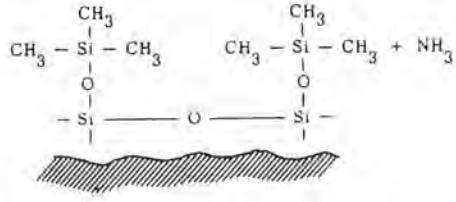
องค์ประกอบ	Firebrick C-22	Celite 545	chromosorb P	chromosorp W
SiO_2	89.7	89.9	89.2	91.2
Al_2O_3	5.1	3.6	5.1	4.1
Fe_2O_3	1.55	1.65	1.50	1.15
TiO_2	0.3	0.3	0.3	0.25
CaO	1.3	1.75	0.90	0.40
MgO	0.90	0.70	1.00	0.65

เนื่องจาก diatomaceous supports นั้นยังไม่เฉื่อยจริง จึงจำเป็นต้องลด activity ลงด้วยวิธีการต่าง ๆ เช่น

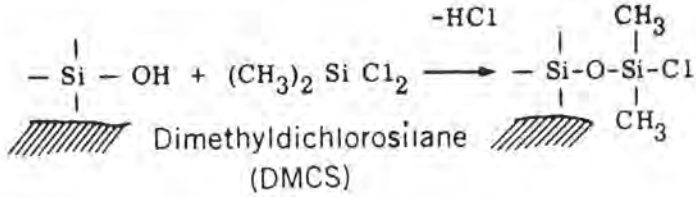
1. ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl)
2. ให้ทำปฏิกิริยาเคมีกับ hexamethyl disilane (HMDS)



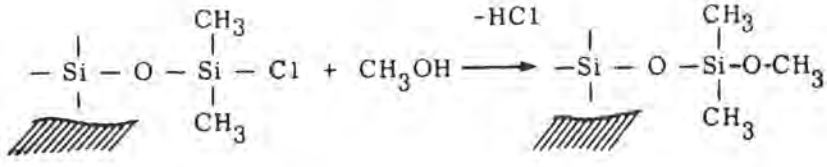
Hexamethyldisilizane
(HMDS)



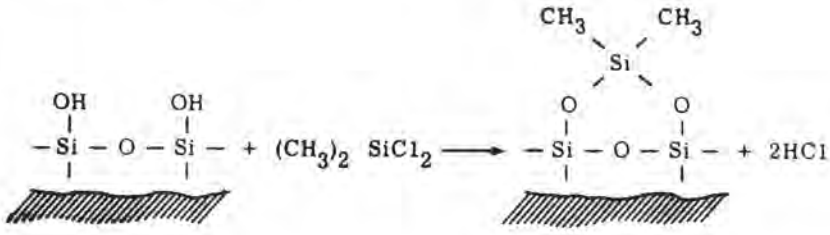
3. ให้ทำปฏิกิริยาเคมีกับ dimethyldichlorosilane (DMCS) กับหมู่ OH กลุ่มเดียว



Dimethyldichlorosilane
(DMCS)



4. ให้ทำปฏิกิริยากับ dimethyldichlorosilane กับ 2 หมู่ OH



นอกจากนี้ solid supports อาจเป็น glass beads ผง polytetrafluoro-ethylene ผง quartz terephthalic acid เป็นต้น สารเหล่านี้ดีกว่าพวกแรกในเชิงของความเฉื่อย แต่เสียตรงที่ปริมาณของ liquid phase ที่จะใช้ฉาบผิวต้องใช้น้อย ในปัจจุบันนี้ยังได้มีการพัฒนามาใช้ porous polymerbead เช่น Porapak Chromosorb 101 – 105 ซึ่งใช้ได้อย่างดีในการวิเคราะห์แก๊ส น้ำ แอลกอฮอล์ กรด และพวก amine ฯลฯ เป็นต้น

14.6.2 Liquid Phase

Liquid phase เป็นสารเคมีที่ใช้ฉาบ (coated) บน solid support เพื่อใช้เป็นตัวทำหน้าที่แยกสารตัวอย่างและใส่อยู่ในคอลัมน์ การจะเลือก liquid phase ให้ดีที่สุดสำหรับแยกสารนั้นไม่มีกฎเกณฑ์ที่แน่นอน โดยมากการเลือกคอลัมน์ที่เหมาะสมที่สุดขึ้นอยู่กับความชำนาญ หรือได้จากการลองใช้ดู อย่างไรก็ตาม การเลือกใช้คอลัมน์ก็มีหลักทั่ว ๆ ไปอยู่บ้าง และอาจเลือกคอลัมน์จากข้อมูลของผู้ที่ได้เคยใช้แยกมาแล้ว

Liquid phase ควรมีสมบัติดังนี้

(1) ควรเป็นตัวทำละลาย (solvent) ที่ดี เมื่อละลายได้ดี การชะ (elute) ออกจากคอลัมน์จะช้า ทำให้การแยกได้ผลดี

(2) ควรจะละลายสารต่าง ๆ ได้แตกต่างกัน จึงจะทำให้การแยกสารต่าง ๆ ออกจากกันได้ดี

(3) ต้องเป็นสารที่อยู่ตัวหรือไม่ระเหยในช่วงของอุณหภูมิที่ต้องใช้งาน เพราะจะทำให้คอลัมน์มีอายุการใช้งานได้นาน

(4) ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างหรือกับเฟสเคลื่อนที่

(5) ควรจะมีสภาพขั้ว (polarity) ใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง จะทำให้การแยกได้ผลดี ดังคำที่กล่าวว่า "like separates like"

14.6.3 การเลือก liquid phase

ก่อนที่จะเลือก liquid phase เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ ควรจะต้องทราบเสียก่อนว่าสารตัวอย่างนั้นมีองค์ประกอบเป็นสารประเภทไหนบ้าง โครงสร้างเป็นอย่างไร มีจุดเดือดอยู่ในช่วงเท่าใด ยิ่งมีข้อมูลเกี่ยวกับสารละลายมากเท่าใด จะทำให้ง่ายต่อการเลือกคอลัมน์ หรือ liquid phase มากขึ้นเท่านั้น โดยทั่วไปในการแยกที่มีประสิทธิภาพของสารธรรมดา ๆ แล้ว liquid phase ควรจะต้องมีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับองค์ประกอบที่จะแยกในสารผสม นั่นคือ องค์ประกอบในสารตัวอย่างจะต้องมีการละลายได้บ้างใน liquid phase เพื่อให้มีการแยกเกิดขึ้น Ewell และคณะ ได้จำแนกสารเคมีออกเป็น 5 พวก (classes) ได้แก่

พวกที่ 1 (class I) ได้แก่ สารเคมีที่มีขั้วมาก (most polar) เช่น น้ำ, ไกลคอล, กลีเซอรอล, อะมิโนแอลกอฮอล์, ไฮดรอกซีแอซิด, พอลีฟีนอล, ไดเบสิกแอซิด เป็นต้น สารเหล่านี้เป็นสารที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้

พวกที่ 2 (class II) ได้แก่ สารเคมีที่มีขั้ว (polar) เช่น แอลกอฮอล์, กรดไขมัน, ฟีนอล, อะมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิ, ออกซีม (oximes), สารประกอบพวกไนโทรที่มี α-H อะตอม, ไนทริลที่มี α-H อะตอม, แอมโมเนีย, กรดไฮโดรฟลูออริก, ไฮดราซีน, ไฮโดรเจนไซยาไนด์ เป็นต้น สารเหล่านี้ล้วนเป็นสารที่ประกอบด้วย donor atom (O, N, F) และประกอบด้วย active hydrogen atom

พวกที่ 3 (class III) ได้แก่ สารเคมีที่มีสภาพขั้วปานกลาง (intermediate polarity) เช่น อีเธอร์, คีโทน, อัลดีไฮด์, เอสเทอร์, อะมีนตติยภูมิ (tertiary amines), สารประกอบไนโทรที่ไม่มี α-H อะตอม, ไนทริลที่ไม่มี α-H อะตอม เป็นต้น สารเหล่านี้โมเลกุลจะประกอบด้วย donor atom แต่ไม่มี active hydrogen atom เหมือนพวกที่ 2

พวกที่ 4 (class IV) ได้แก่ สารเคมีที่มีสภาพขั้วต่ำ (low polarity) เช่น คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน, 1,1 ไดคลอโรอีเทน, 1,2 ไดคลอโรอีเทน, อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน, โอลีฟินิกไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น สารพวกนี้โมเลกุลจะประกอบด้วย active hydrogen atom แต่ไม่มี donor atom

พวกที่ 5 (class V) ได้แก่ สารเคมีที่ไม่มีขั้ว (non-polar) เช่น ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว, คาร์บอนไดซัลไฟด์, เมอร์แคบแทน, ซัลไฟด์, แฮโลคาร์บอนที่ไม่ได้อยู่ในพวกที่ 4 เช่น คาร์บอนเททระคลอไรด์ สารเหล่านี้จะไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้เลย

สำหรับ liquid phases ได้จัดเข้าเป็นพวกเพื่อให้เหมาะที่จะใช้แยกสารเคมีที่ได้จัดไว้เป็นพวกแล้วดังกล่าว (พวกที่ 1 ถึงพวกที่ 5) โดยแบ่ง liquid phase ออกเป็น 4 พวก (A,B,C และ D) ได้แก่

พวก A (Polar)	**พวก B (Intermediate Polarity)**
FFAP	Tetracyanoethyl pentaerythritol
20 M-TPA	Ethofat
Carbowaxes	XE-60
Versamid 900	XF-1150
Ucons	Amine 220
Theed	Epon 1001
Mannitol	
Digrycerol	
พวก C (Intermediate polarity)	**พวก D (Non polar)**
All polyesters	SE-30
Dibutyl tetrachlorophthalate	SF-96
SAIB	DC-200
Tricresyl phosphate	Dow 11
STAP	Squalane
Benzyl cyanide	Hexadecane

Lexan	Apiezons
Propylene carbonate	OV-1
QF-1	
Polyphenyl ether	
Dimethylsulfolane	
OV-17	

จากการจัดสารเคมี (solute) และ liquid phases ออกเป็นพวก เพื่อให้ดูง่ายว่าสารเคมีพวกไหนละลายได้ดีใน liquid phases อะไร ถ้ามีการละลายได้ดีก็จะทำให้การแยกดีด้วย (like dissolves like หรือ like separates like) นั่นคือ

แยกสารพวก 1, 2 และ 3 ควรเลือกใช้ liquid phase พวก A หรือ B

แยกสารพวก 3 ควรเลือกใช้ liquid phase พวก C

แยกสารพวก 4 ควรเลือกใช้ liquid phase พวก C หรือ D

แยกสารพวก 5 ควรเลือกใช้ liquid phase พวก C หรือ D

นอกจากนี้ ได้มีผู้แนะนำให้เลือกใช้ liquid phases ที่เหมาะแก่การแยกสารตัวอย่าง ซึ่งได้มีการทดลองแยกมาแล้วและได้ผลดี ดังแสดงในตารางที่ 14.4

ตารางที่ 14.4 แสดง liquid phase ที่สามารถเลือกใช้ได้สำหรับแยกสารแต่ละชนิด

ชนิดของสาร (solute)	stationary phase หรือ liquid phase
Acids	
C_1-C_{18} (free)	FFAP
Bile and Urinary	SE-30
Fatty acids-Methyl Esters	DEGS
	FFAP
	Apiezon-L
	EGSS-X
Alcohols	
C_1-C_5	Carbowax 600 หรือ 1540
C_1-C_{18}	FFAP
	Carbowax 20M
	QF-1
	PEG 1000
	PORAPAK-Q
	Chromosorb 101
	SE-30
	OV-17
Aldehydes	
C_1-C_5	Ethofat
C_5-C_{18}	Carbowax 20M
	PEG 1000 หรือ 6000
	PORAPAK-Q
	Chromosorb 105

ตารางที่ 14.4 (ต่อ)

ชนิดของสาร (solute)	stationary phase หรือ liquid phase
Nitrogen Compounds	
Amine	Chromosorb 103
Amide	PORAPAK-Q
	THEED
	Versamide 900
Hydrocarbons	
C_1-C_5	Silica Gel
	Activated Alumina
	Durapak
	Chromosorb 104
	DMS
	Squalane
C_5-C_{10}	Didecylphthalate
	SE-30
	DC-550
	OV-101
Aromatics	
	Dibutyl tetrachlorophtalate
	Tetracyanoethylated Pentaerythriol
Essential Oils	
	FFAP
	Carbowax-20M
	PEG 20M
	SE-30
Esters	
	Dinonyl phthalate
	PORAPAK-Q
	DEGS
Ethers	
	Carbowax 20M
Glycols	PORAPAK-Q
Halogen Compounds	
	Carbowax-20M
	QF-1
	FFAP
	Dibutyl tetrachlorophthalate
Olefins	Dimethyl sulfolane
C_1-C_6	Propylene Carbonate
	Carbowax 20 M
C_6-up	SE-30
Polynuclear	FFAP
Ketones	FFAP
Organo Metallic	FFAP
	SE-30

ตารางที่ 14.4 (ต่อ)

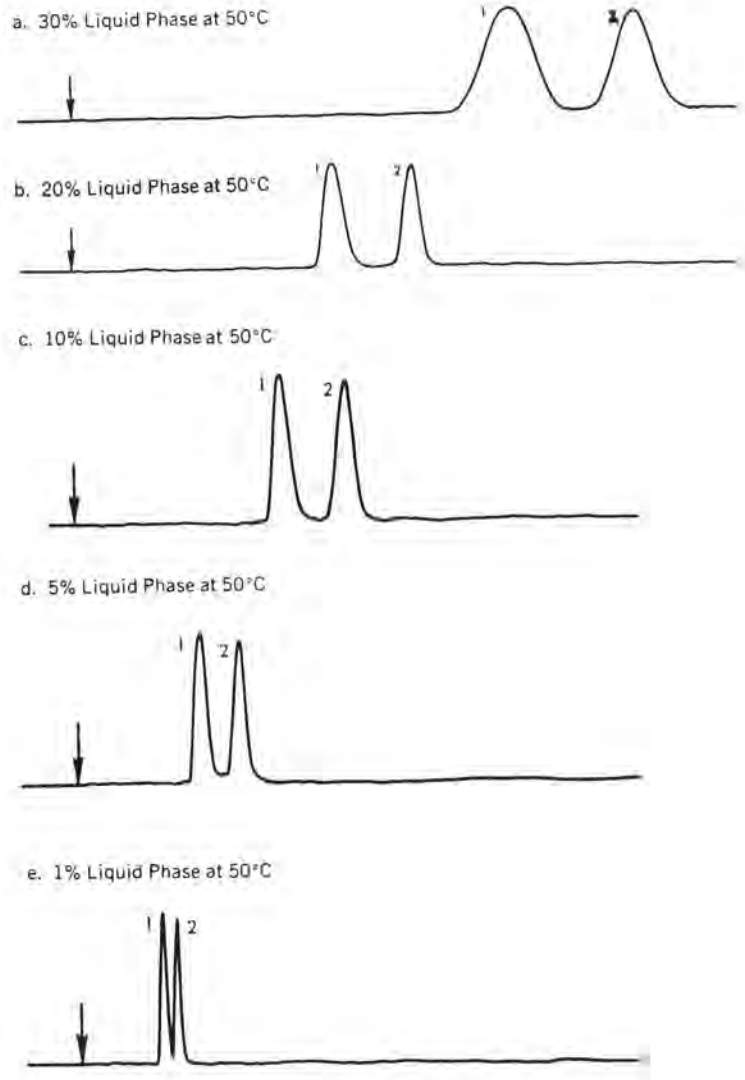
ชนิดของสาร (solute)	stationary phase หรือ liquid phase
Phenols	PEG 20 M + H_3PO_4
	TCP + H_3PO_4
	Polyester + H_3PO_4
Pesticides	
	OV-17
	OV-1
	SE-30
	DEGS
	QF-1
Amino Acids	
	OV-17
	EGA
Steroids	STAP
	XE-60
	QF-1
	SE-30
	OV-1
	OV-17
Sulphur Compounds	carbowax 20M
	FFAP
	PORAPAK-Q
	Dinonylphthalate
Alkaloids	QF-1
	SE-30
	OV-17
Water	PORAPAK-Q
Permanent Gases	Molecular Sieve 5A
H_2, O_2 He N_2 CO CH_4	Silica Gel
CO_2 H_2S	Activated Charcoal
N_2O, CO_2 NO	PORAPAK-Q

14.6.4 ปริมาณของลิควิดเฟส

ในกรณีที่ต้องการเตรียม packing material เอง โดยใช้ลิควิดเฟสไปเคลือบ (coated) บาง ๆ ที่ผิวของ solid support นั้น ปัจจุบันนิยมใช้ลิควิดเฟสเพียง 2–10% โดยน้ำหนัก เพื่อให้ได้คอลัมน์ที่มีประสิทธิภาพดีและแยกได้รวดเร็ว ถ้าใช้ Teflon supports ควรใช้ลิควิดเฟสไม่เกิน 10% โดยน้ำหนัก และถ้าเป็น glass bead ซึ่งมีพื้นที่ผิวน้อย ควรใช้ลิควิดเฟสน้อยกว่า 0.25% โดยน้ำหนัก เพราะปริมาณของลิควิดเฟสที่ใช้มีผลต่อค่า retention time ของโครมาโทแกรม เมื่อใช้อุณหภูมิคงที่ ดังแสดงในรูปที่ 14.14

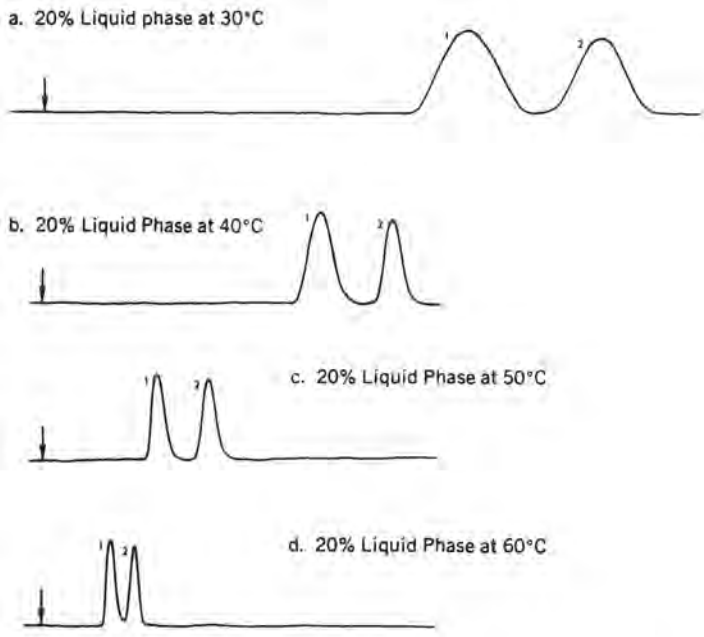
14.6.5 อุณหภูมิของคอลัมน์ (Column Temperature)

อุณหภูมิของคอลัมน์มีส่วนสำคัญอย่างมากต่อการแยกสารตัวอย่าง หรือค่า partition coefficient นั่นคือ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์ขึ้น จะทำให้องค์ประกอบของสารมีการเคลื่อนที่เร็วขึ้น และ



รูปที่ 14.14 แสดงผลของ liquid phase ที่ใช้ต่อค่า retention time ของโครมาโทแกรม

ช่วยทำให้การวิเคราะห์เร็วขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 14.15 โดยทั่วไปแล้ว การทำให้อุณหภูมิของคอลัมน์ลดลงจะช่วยทำให้การแยก (resolution) ขององค์ประกอบต่าง ๆ ดีขึ้น ดังนั้นจึงควรเลือกใช้อุณหภูมิของคอลัมน์ให้เหมาะสม คือให้ได้การแยกที่ดีและ retention time ไม่นานเกินไป อุณหภูมิที่เลือกใช้มักจะเป็นอุณหภูมิของจุดเดือดโดยเฉลี่ยของสารตัวอย่างนั้น หรือเลือกใช้อุณหภูมิที่ต่ำสุดและสูงสุดที่สารนั้นจะกลายเป็นแก๊สเฟส และจะต้องไม่ใช้อุณหภูมิของคอลัมน์สูงกว่าอุณหภูมิสูงสุดของลิควิดเฟส (liquid phase) ที่กำหนดไว้ มิฉะนั้นลิควิดเฟสอาจจะสลายตัวแล้วระเหยออกไปทำให้เปอร์เซ็นต์ลิควิดเฟสเปลี่ยนไป ในที่สุดคอลัมน์อาจจะเสียได้ ดังแสดงในตารางที่ 14.5



รูปที่ 14.15 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อ Retention Time

ตารางที่ 14.5 แสดง liquid phases สำหรับแยกสารบางชนิดและอุณหภูมิสูงสุดที่คอลัมน์จะทนได้ (maximum column temperatures)

ชนิดของสารประกอบ	Liquid Phase	Maximum Column Temperature (°C)
Acetates	THEED	135
	Diethylene Glycol Succinate	200
	Carbowax 4000 Dioleate	220
	PDEAS	225
	Didecyl Phtalate	150
	QF-1-6500 Fluorosilicon	250
Acids	Dimer Acid-Silicone Oil 550	150
	Stearic Acid-Silicone Oil 550	175
	SE-52 Silicone Gum Rubber	300
	Ethylene Glycol Adipate	200
	Ethylene Glycol Succinate	200
	Carbowax 20 M	250
Alcohols	Carbowax 4000	200
	Polyethylene Glycol 400	125
	THEED	135
	Tween 80	160
	N-Phenyl-1-naphthylamine	120
	MHETHPED	140
	Sorbitol-Silicone Oil 550	150

ตารางที่ 14.5 (ต่อ)

ชนิดของสารประกอบ	Liquid Phase	Maximum Column Temperature (°C)
	Carbowax 4000 Dioleate	220
	β, β' Thiodipropionitrile	100
	Pentachlorodiphenyl	150
Aldehydes	Carbowax 1540	200
	Silicone Oil 550	275
	Tributyrin	100
	N-Phenyl-1-naphthylamine	120
	Didecyl Phthalate	150
	Nujol	200
Amines	Zinc Stearate	150
	Carbowax 4000	200
	Diglycerol	120
	THEED	135
	Paraffin Wax	200
	Benzyldiphenyl	100
	Silicone Oil 550 on Fluoropak	150
Aromatics	Didecyl Phtalate	150
	Benzyldiphenyl	100
	Apiezon-L	300
	7,8-Benzoquinoline	150
	Tricresyl Phosphate	125
	n-Heptyl-3, 5-dinitrobenzoate	130
	THEED	135
	D.C. Vacuum Grease	350
	Squalene	140
Barbiturates	SE-30 Silicone Gum Rubber	350
	QF-1-6500 Fluorosilicon	250
	DC-200 Silicon Oil	250
Boron Compounds	Tricresyl Phosphate	125
	Paraffin Wax	200
	Apiezon-L	300
Esters (See also	Diethylene Glycol Adipate	200
Methyl Esters of	Diisodecyl Phthalate	175
Fatty Acids)	QF-1-6500 Fluorosilicon	250
	XF-1150 Silicone Fluid	300
	THEED	135
	Sorbitol-Silicone Oil	150
	Carbowax 4000 Dioleate	220
Ethers	Dissodecyl Phthlate	175
	Diethylene Glycol Adipate	220
	Tricresyl Phosphate	125
	Silicone Oil 550	275
	7, 8-Benzoquinoline	150
	Squalene	140

ตารางที่ 14.5 (ต่อ)

ชนิดของสารประกอบ	Liquid Phase	Maximum Column Temperature (°C)
Gases	Silica Gel	500
	Linde Molecular Sieve	500
	Activated Charcoal	500
	Dimethyl Sulfolane	50
	Dimethylformamide	50
	Nitrobenzene	150
	Dibenzyl Ether	50
	n-Hexatriacontane	50
	Silicone Oil 550	275
	Diethylene Glycol Monoethyl Ether	25
Glycols	Apiezon-L	300
	SE-30 Silocone Gum Rubber	350
	THEED	135
Halogenated	Didecyl Phthalate	150
Hydrocarbons	Benzylbiphenyl	100
	Silocone Oil D.C. 200	250
	Squalane	140
	Tricresyl Phosphate	125
	Silicone Grease E301	300
	Nujol	200
High Boiling	SE-30 Silicone Gum Rubber	350
Compounds	Apiezon-L	300
	Diethylene Glycol Succinate	200
	Carbowax 20 M	250
	D.C. High Vacuum Grease	350
	XE-60 Nitrile Silicon Gum	275
	QF-1-6500 Fluorosilicon	250
Hydrocarbons	Squalane	140
	Didecyl Phthalate	150
	7, 8-Benzoquinoline	150
	THEED	135
	Pentachlorodiphenyl	150
	Carbowax 4000 Dioleate	220
	Apiezon-L	300
	Silicone Oil 550	275
Ketones	Didecyl Phthalate	160
	Tricresyl Phosphate	125
	THEED	135
	Carbowax 4000	200
	Silicone Oil 550	275
Methyl Esters	Diethylene Glycol Adipate	200
of Fatty Acids	Apiezon-L	300
	Neopentyl Glycol Succinate	240
	SE-30 Silicone Gum Rubber	350
	Pentachlorodiphenyl	150

ตารางที่ 14.5 (ต่อ)

ชนิดของสารประกอบ	Liquid Phase	Maximum Column Temperature (°C)
	Carbowax 4000 Dioleate	220
	Butanediol Succinate	225
	Ethylene Glycol Succinate	200
Nitriles	Carbowax 1540	200
	Diethylene Glycol Adipate	200
	Tricresyl Phosphate	125
	THEED	135
Olefins	THEED	135
	Lithium Caproate-Silicone Oil	150
	7,8-Benzoquinoline	150
	Didecyl Phthalate	150
Pesticides	Dow 11 Silicone Grease	300
	DC-200 Silicone Oil	250
	SE-30 Silicone Gum Rubber	350
	Apiezon-L	300
Phenols	Butanediol Succinate	225
	QF-1-6500 Fluorosilicon	250
	Mannitol	200
	Polyethylene Glycol Succinate	200
	Carbowax 20 M	250
	Silicone Oil 550	275
Polar form	Glycerol	120
Non-Polar	SAIB	180
	THEED	135
	Carbowax 1540	200
Steroids	SE-30 Silicone Gum Rubber	350
	Neopentyl Glycol Sebacate	240
	Neopentyl Glycol Succinate	240
	QF-1-6500 Fluorosilicon	250
Sulfur Compounds	Triton X-305	250
	Tricresyl Phosphate	125
	Carbowax 1540	200
	Octylphenoxypolyethyleneglycol	190
	Silicone Oil 550	275
	Squalene	140
	Apiezon-L	300
Terpene Alcohols	THEED	135
and Esters	Phenyldiethanolamine Succinate	225
	Carbowax 4000	200
	Silicone Oil 550	275
	Butanediol Succinate	200
	Diethylene Glycol Succinate	200
	Castor Wax	200
	Catyl Amine	100

14.7 เครื่องดีเทคเตอร์ (Detectors)

เป็นเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมาจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้น ดีเทคเตอร์จึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด แล้วแต่งานของห้องปฏิบัติการนั้น ๆ

GC ดีเทคเตอร์ที่พบเห็นและใช้กันมากในปัจจุบันนี้ ได้แก่

1. Thermal Conductivity Detector (TCD)
2. Flame Ionization Detector (FID)
3. Electron Capture Detector (ECD)
4. Nitrogen Phosphorus Detector (NPD)
5. Flame Photometric Detector (FPD)
6. Electrolytic Conductivity Detector (ELCD, Hall)
7. Photoionization Detector (PID)
8. Mass Selective Detector (MSD)
9. Infrared Detector (IRD)
10. Atomic Emission Detector (AED)
11. Helium Ionization Detector (HID)
12. Redox Chemiluminescence Detector (RCD)
13. Thermionic Detector (TD)

14.7.1 ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์ที่จะใช้ในการตรวจหาสารในเครื่อง GC นั้น ควรจะต้องมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้ คือ

(1) ควรจะต้องให้สภาพไวสูง (high sensitivity) นั่นคือ การตอบสนอง (response) ต่อปริมาณสารควรจะต้องมาก เพื่อที่จะได้สามารถตรวจหาปริมาณของสารน้อย ๆ ได้ หรือมีค่า MDL (minimum detectable level) ต่ำ ๆ ซึ่งในทางปฏิบัติจะหมายถึงปริมาณของสารที่สามารถทำให้เกิดความสูงของพีกได้เป็น 2 หรือ 3 เท่าของพีกจากสัญญาณรบกวน (signal/noise = 2 หรือ 3)

(2) ควรมีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (selectivity) บ้าง เช่น สารต่างประเภทกันควรให้การตอบสนองที่แตกต่างกัน ถ้าดีเทคเตอร์ใดให้การตอบสนองต่อสารทุกประเภทเหมือน ๆ กัน ดีเทคเตอร์นั้นก็จัดเป็นประเภททั่วไป (universal detector) และถ้าดีเทคเตอร์ที่ให้การตอบสนองเฉพาะสารใดสารหนึ่งจะทำให้ดีเทคเตอร์นั้นสามารถตรวจหาสารนั้น ๆ ได้อย่างดีในของผสม ซึ่งเป็นสิ่งที่ต้องการ

(3) ควรจะต้องมี Dynamic Range ที่กว้าง คือ ดีเทคเตอร์นั้นควรให้ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณมีช่วงความเข้มข้นที่กว้างพอที่จะวัดได้อย่างถูกต้อง

(4) ในทางปฏิบัติ ดีเทคเตอร์ควรจะต้องมีเสถียรภาพ (stability) และความเที่ยง (reproducibility) ที่ดีด้วย มิฉะนั้นค่าที่วัดได้จะไม่มีความถูกต้องและแตกต่างกันจึงใช้ไม่ได้

ต่อไปนี้เป็นการเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของดีเทคเตอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ใช้กันทั่วไป ดังแสดงในตารางที่ 14.6

ตารางที่ 14.6 แสดงลักษณะเฉพาะทั่ว ๆ ไป (general characteristics) ของดีเทคเตอร์ชนิดต่าง ๆ

ชื่อ	ประเภท	ความเฉพาะในการตรวจหา	MDL (S/N = 2)	Linear Dynamic Range
FID	Selective	สารที่แตกตัวเป็นไอออนได้ด้วยเปลวไฟไฮโดรเจน/ อากาศ	5 pg C/sec.	10^7
TCD	Universal	สารทุกชนิดที่ให้การนำความร้อนแตกต่างจากแก๊สพา	400 pg/ml แก๊สพา	10^6
ECD	Selective	Gas-phase electrophores	0.1 pg Cl/sec. (can be varied)	10^4
PID	Selective	สารประกอบที่แตกตัวเป็นไอออนได้ด้วยแสงยูวี	2 pg C/sec.	10^7
Thermi-onic	Selective	สารประกอบพวกไนโตรเจนและฟอสฟอรัส	0.4 pg. N/sec. 0.2 pg. P/sec.	10^4
ELCD	Selective	สารประกอบพวกแฮโลเจน ไนโทรเจน และซัลเฟอร์	0.5 pg.Cl/sec. 2 pg.S/sec. 4 pg.N/sec.	10^6 10^4 10^4
FPD	Selective	สารประกอบพวกฟอสฟอรัสและซัลเฟอร์	20 pg.S/sec. 0.9 pg.P/sec.	10^3 10^4
FTIR	Universal	Molecular vibrations	1000 pg. of strong absorber	10^3
MSD	Universal	สารชนิดใด ๆ ก็ได้	10 pg. – 10 ng. (depending on SIM) VS Scan	10^5
AED	Universal	ธาตุชนิดใด ๆ ก็ได้	0.1 – 20 pg./sec (depending on element)	10^4

ดีเทคเตอร์ต่าง ๆ ดังที่กล่าวมานี้ จะเห็นว่าบางชนิดเป็นดีเทคเตอร์ชนิดไม่มีการทำลาย (non-destructive) เช่น TCD, PID, IRD เป็นต้น บางชนิดจะเป็นชนิดทำลายสารได้ (destructive) เช่น FID, NPD, FPD เป็นต้น นอกจากนี้ จะเห็นได้อีกว่าดีเทคเตอร์บางชนิดมีลักษณะเฉพาะ เช่น การตรวจวัดขึ้นอยู่

กับความเข้มข้นของสาร เช่น TCD, PID และ IRD ดีเทคเตอร์บางชนิด การตอบสนอง (response) ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารประกอบในช่วงเวลาที่กำหนดให้ (mass flow rate) เช่น FID, NPO, FPD และ MSD เป็นต้น

ต่อไปนี้เป็นดีเทคเตอร์ที่นิยมใช้กันทั่วไปในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

14.7.2 เทอร์มัลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (Thermal Conductivity Detector, TCD)

TCD เป็นดีเทคเตอร์ที่ใช้กันทั่วไปมานานแล้ว เพราะเป็นเครื่องที่ทำง่าย ราคาถูก และใช้ได้กว้างขวาง หลักการของดีเทคเตอร์ชนิดนี้อยู่บนพื้นฐานที่ว่าวัตถุที่ร้อนจะมีการเสียความร้อนไปด้วย อัตราเร็วมากน้อยขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแก๊สที่อยู่รอบ ๆ จากอัตราการเสียความร้อนนี้ สามารถนำไปใช้ในการวัดหรือหาองค์ประกอบของแก๊สได้

ลักษณะของดีเทคเตอร์จะมีลักษณะเป็นเส้นลวด (filament) ถูกทำให้ร้อนด้วยอุณหภูมิคงที่จากการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไป เส้นลวดนี้จะสอดไว้ในช่อง (cavity) ของแท่งโลหะ (metal block) ที่ทำให้ร้อนที่อุณหภูมิหนึ่ง และอุณหภูมิที่ต่างกันของเส้นลวด (T_f) กับของแท่งโลหะ (T_b) มีผลต่อสภาพไวของดีเทคเตอร์ด้วย ดังสมการ 14.1

$$S = KI^2R \frac{(\lambda_c - \lambda_s)}{\lambda_c}(T_f - T_b) \qquad \text{.....(14.33)}$$

S = สภาพไว (sensitivity)

K = cell constant

I = กระแสที่ผ่านเส้นลวด (filament current)

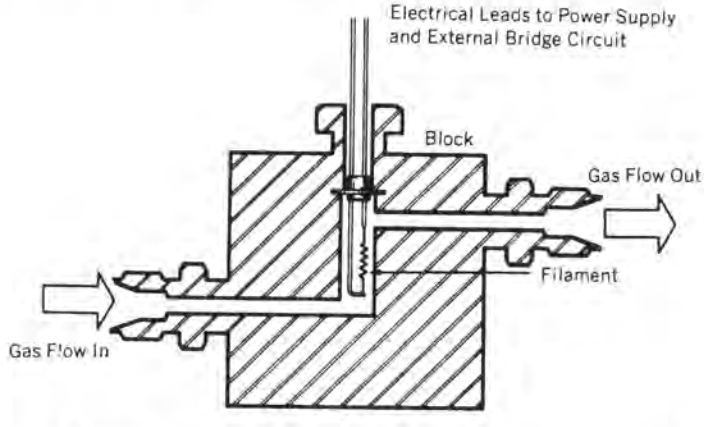
R = ความต้านทานเส้นลวด (filament resistant)

λ_c = สภาพนำความร้อนของแก๊สพา

λ_s = สภาพนำความร้อนของแก๊สตัวอย่าง

T_f = อุณหภูมิของเส้นลวด

T_b = อุณหภูมิของแท่งโลหะ (metal block หรือ detector block)

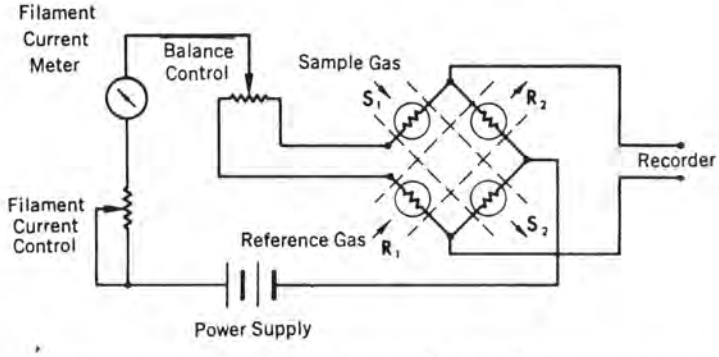


รูปที่ 14.16 แสดงลักษณะของ Thermal Conductivity Cell

สำหรับแก๊สพาที่ใช้กับ TCD นั้น ควรจะเป็นแก๊สไฮโดรเจน หรือแก๊สฮีเลียม ซึ่งมีค่าสภาพนำความร้อนสูง 41.6 และ 34.8 หน่วย ตามลำดับ (สภาพนำความร้อนคือ ค่า mobility หรือ speed ของโมเลกุลที่เกิดการแพร่ $\lambda_H = 41.6 \times 10^5$ และ $\lambda_{He} = 34.8 \times 10^5$ CGS Unit)

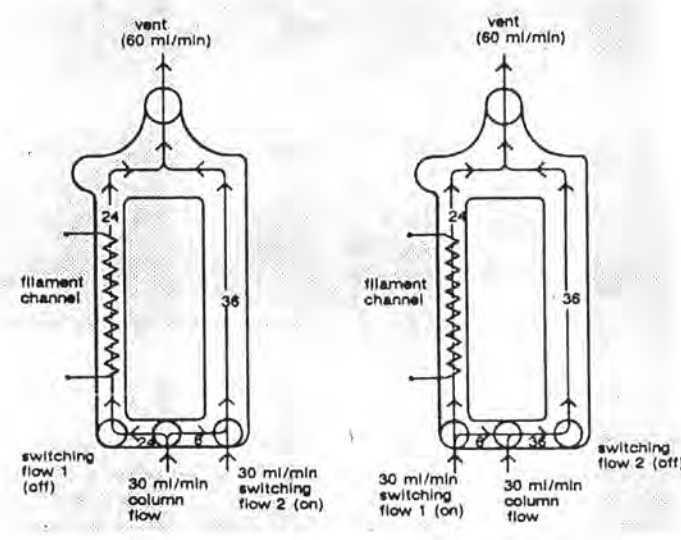
เส้นลวด (filament) นั้นทำด้วยโลหะทังสเตน หรือทังสเตนผสมกับโลหะรีเนียม (Re) เมื่อใช้เส้นลวดต่างกัน ความทนทานและคุณสมบัติเฉพาะก็จะแตกต่างกันด้วย

สำหรับวงจรไฟฟ้าที่ใช้กับ TCD นั้น แสดงในรูปที่ 14.17



รูปที่ 14.17 แสดง Wheatstone Bridge Circuit ที่ใช้ร่วมกับ Thermal Conductivity Cell

เมื่อใช้แก๊สพาผ่าน S_1, S_2, R_1 และ R_2 ซึ่งมีอุณหภูมิและความต้านทานเท่ากัน บริดจ์ (bridge) จะดุล (balance) ทำให้ไม่มีสัญญาณเกิดขึ้น (zero output) ถ้าความต้านทานที่ S_1 และ S_2 เปลี่ยนไป เพราะมีแก๊สตัวอย่างเข้ามา ทำให้องค์ประกอบผิดไปจากแก๊สพาอย่างเดียว บริดจ์จะเสียดุลทำให้เกิดสัญญาณขึ้น ซึ่งสามารถส่งเข้าเครื่องบันทึกได้เป็นโครมาโทแกรม



รูปที่ 14.18 แสดง Modulated TCD Cell

ในปัจจุบันนี้ได้มีการออกแบบ TCD ใหม่โดยใช้ filament เพียงอันเดียวเพื่อตัดปัญหาหลาย ๆ อย่าง เช่น ความต้านทานของเส้นลวดต้องเท่ากัน ลดสัญญาณรบกวนหรือลดความคลาดเคลื่อน (drift) และที่สำคัญคือ ไม่ต้องใช้คอลัมน์ที่สอง (Reference column) TCD แบบใหม่นี้ใช้ระบบปิด-เปิดแก๊สสามตัว คือ carrier flow หรือ column flow, make-up gas flow และ modulating หรือ switching gas flow ซึ่งจะต้องมีการควบคุมอย่างดี ดังแสดงในรูปที่ 14.18 รูปซ้ายปิด switching flow 1 เปิด switching flow 2 เพื่อให้แก๊สที่ออกจากคอลัมน์ผ่านเส้นลวด (filament channel) เมื่อ switching flow เปลี่ยนไปเป็นรูปทางขวา แก๊สที่ออกมาจากคอลัมน์จะไม่ผ่าน filament channel แต่ผ่าน empty channel แทน ในระหว่างที่มีการเปลี่ยน channel นี้ จะใช้ reference gas หรือแก๊สพาผ่านเข้าไปให้เต็ม filament channel การปิด-เปิด switching flow นี้จะเกิดขึ้นทุก ๆ 100 milliseconds สัญญาณที่แตกต่างกันจากการวัดทั้งสองอย่างนี้จะได้ผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม

ข้อแนะนำการใช้ TCD

เนื่องจาก TCD เป็นเส้นลวดที่ถูกเผาให้ร้อนที่อุณหภูมิสูง จึงต้องระวังในการใช้ เพราะอาจทำให้เส้นลวดขาดได้ ดีเทคเตอร์ก็จะเสีย ดังนั้นควรปฏิบัติดังนี้

1. ก่อนเปิด (switch on) ดีเทคเตอร์และใช้กระแสไฟฟ้าผ่านเส้นลวด ควรจะต้องแน่ใจว่าได้ผ่านแก๊สพา (He) เข้าไปแล้วสักครู่หนึ่งเพื่อไล่อากาศออก มิฉะนั้นอาจทำให้เส้นลวดไหม้ได้

2. ถ้าจะเปลี่ยนคอลัมน์หรือเปลี่ยน septum ใหม่ ควรจะต้องปิด (switch off) ดีเทคเตอร์เสียก่อน เพื่อกันอากาศไหลเข้าไปทำปฏิกิริยากับเส้นลวดได้

3. ถ้ามีสัญญาณรบกวนผิดปกติหรือ baseline drift หรือไม่สามารถทำให้ TC bridge ดุล (balance) ได้อาจเป็นเพราะ

(1) เส้นลวดเกิดการสึกกร่อน (corrosion) ถ้าสึกกร่อนมากก็ต้องเปลี่ยน

(2) ถ้า baseline drift หลังจากที่ baseline ตรงมาก่อน แสดงว่าอาจมีการรั่วไหล (leak) เกิดขึ้น และเกิด drift ทันที แสดงว่าอากาศรั่วเข้าไปสู่ดีเทคเตอร์ ควรปิดดีเทคเตอร์ทันที แล้วตรวจสอบ

(3) อาจเป็นเพราะมีสารประกอบที่มีจุดเดือดสูงไปเกาะติดที่เส้นลวด จำเป็นจะต้องล้างดีเทคเตอร์ให้สะอาดด้วยไซลีน (Xylene) (กรุณาปรึกษาช่าง)

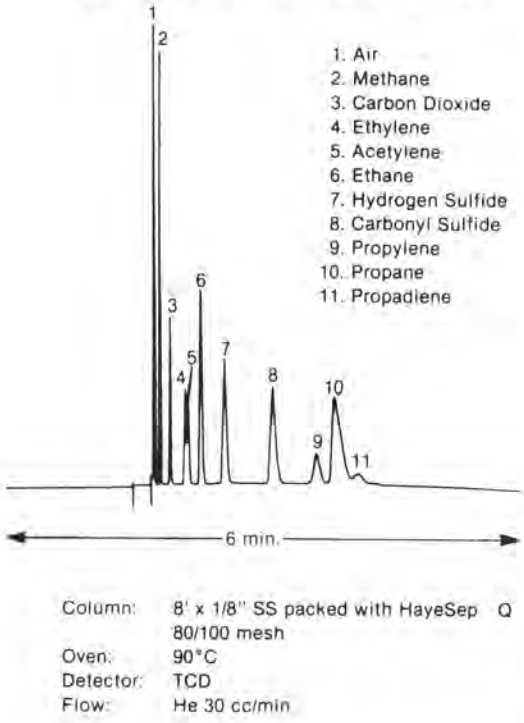
(4) ถ้าต้องการวิเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) คลอรีน (Cl_2) ฟลูออรีน (F_2) อัลคิลเฮไลด์ ออแกโนฟลูออไรด์ หรือสารประกอบที่ไวต่อปฏิกิริยาเหล่านี้ ควรจะต้องใช้เส้นลวดพิเศษ เช่น เส้นลวดที่เคลือบด้วยเทฟลอน แต่อาจทำให้สภาพไวของดีเทคเตอร์ลดลงบ้าง

(5) TCD เป็นดีเทคเตอร์ที่ไวต่อการไหลของแก๊ส ดังนั้น อัตราการไหลของแก๊สจะต้องควบคุมให้คงที่ โดยเฉพาะเมื่อใช้อุณหภูมิสูง ๆ

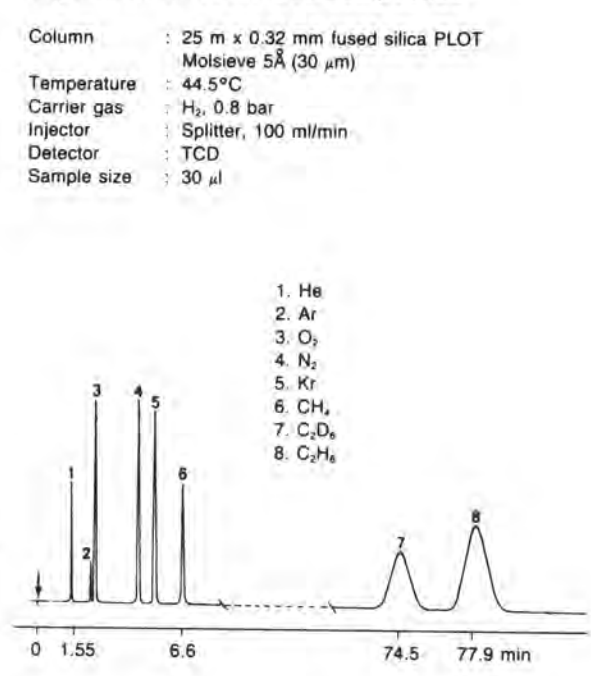
รูปที่ 14.19–14.21 แสดงตัวอย่างของการใช้ TCD ในการวิเคราะห์สารผสม

14.7.3 เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ *(Flame Ionization Detector = FID)*

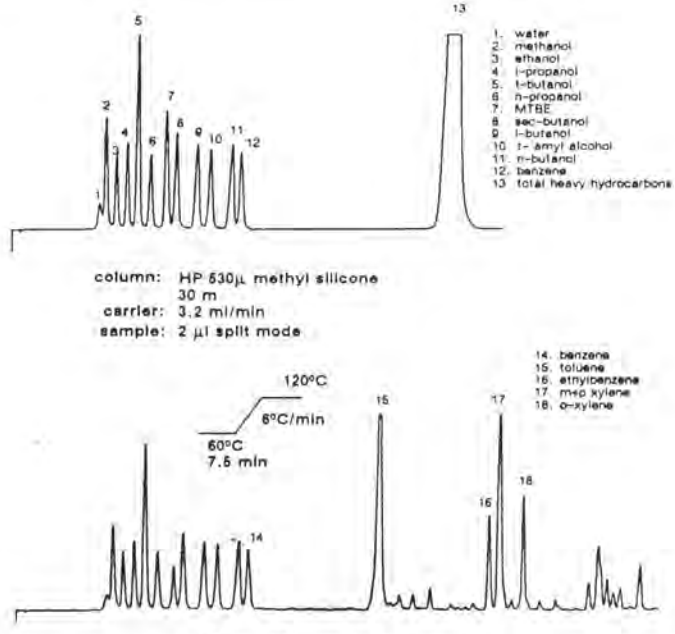
FID เป็นดีเทคเตอร์อีกชนิดหนึ่งที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการตรวจหาพวกสารประกอบอินทรีย์



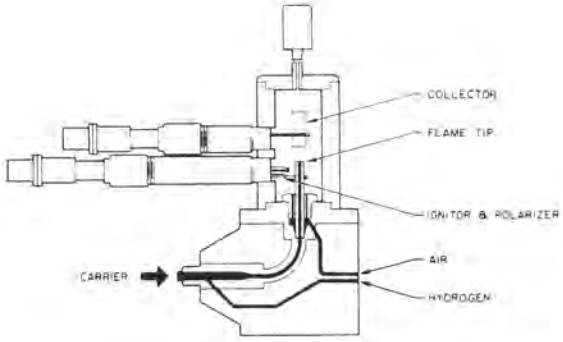
รูปที่ 14.19 แสดงการวิเคราะห์แก๊สไฮโดรคาร์บอนและซัลเฟอร์



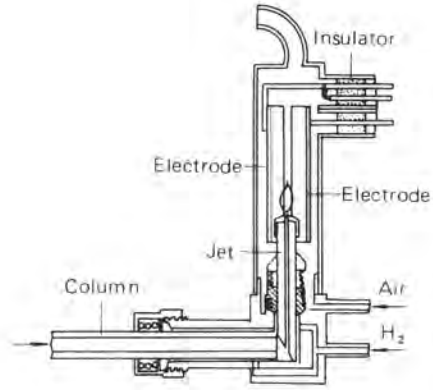
รูปที่ 14.20 แสดงการแยกไอโซเมอร์ $C_2H_6 - C_2D_6$ ด้วย Nolsieve coated fused silica capillary column



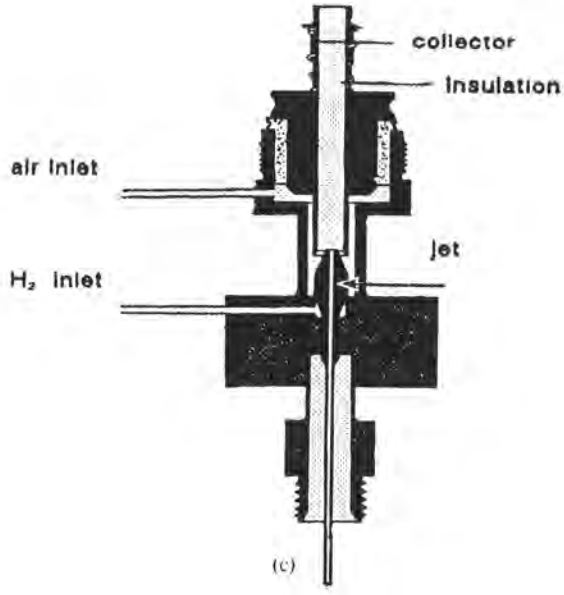
รูปที่ 14.21 แสดงการแยกน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีการเติมสารบางชนิดเพื่อเพิ่มอ็อกเทน



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 14.22 (a) (b) และ (c) เป็นลักษณะของ FID แบบต่าง ๆ กัน

ลักษณะของ FID ดังแสดงในรูปที่ 14.22 แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟด้วย heater ไฟฟ้า ซึ่งอยู่ใกล้ ๆ กับ Flame jet ส่วนอากาศที่ผ่านเข้าไปทำหน้าที่สองอย่าง คือ ช่วยการเผาไหม้ของไฮโดรเจน และช่วยพาให้แก๊สที่เผาไหม้แล้วออกไป แก๊สพาและสารตัวอย่างที่ออกมาจากคอลัมน์จะเข้าสู่เปลวไฟ จะทำให้สารเหล่านั้นเกิดไอออนไนเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปยัง Flame jet ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด สัญญาณที่เกิดขึ้น จะถูกส่งไปยังอิเล็กโทรมิเตอร์ และบันทึกสัญญาณด้วยเครื่องบันทึกได้โครมาโทแกรม FID ที่ผลิตใช้ใน GC มีลักษณะต่าง ๆ กัน ดังแสดงในรูปที่ 14.22 a, b และ c

FID ให้สภาพไวที่ดีกับสารต่าง ๆ โดยเฉพาะสารอินทรีย์ แต่ไม่ดีกับแก๊สต่อไปนี้

He	CS_2	NH_3
Ar	COS	CO
Kr	H_2S	CO_2
Ne	SO_2	H_2O
Xe	NO	SiCl
O_2	N_2O	$SiHCl_3$
N_2	NO_2	SiF_4

สำหรับ flow rate ของ H_2 และอากาศที่ใช้ใน FID จะแตกต่างกันไปตามบริษัทผู้ผลิตเครื่อง GC

ข้อควรปฏิบัติในการใช้ FID

เนื่องจากการเผาไหม้ใน FID จะมีไอน้ำเกิดขึ้น เพื่อป้องกันการเกิดการกลั่นตัวของไอน้ำ ควรจะต้องตั้งอุณหภูมิของดีเทคเตอร์ให้สูงกว่า 100°C โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสารตัวอย่างเป็นพวกสารประกอบของคลอรีน ผลจากการเผาไหม้จะก่อให้เกิดการผุกร่อนได้ง่าย สภาพไวของดีเทคเตอร์จะเสียไปด้วย บางครั้งสารประกอบพวกที่มีโมเลกุลใหญ่ ๆ การเผาไหม้ไม่ค่อยสมบูรณ์ ทำให้เกิดเขม่าอุดตัน flame tip หรือ jet ได้ จึงต้องใช้อุณหภูมิของดีเทคเตอร์ให้สูงขึ้น รูปที่ 14.23 A, B, C และ D แสดงโครมาโทแกรมของการใช้ FID ตรวจวัดสารต่าง ๆ

14.7.4 อิเล็กตรอนแคพเจอร์ ดีเทคเตอร์ (Electron Capture Detector, ECD)

ECD เป็นดีเทคเตอร์ที่ดีสำหรับตรวจวัดสารประกอบที่มีแฮโลเจนอะตอมเป็นองค์ประกอบ เช่น พวกยาฆ่าแมลง ยาปราบวัชพืช เป็นต้น ซึ่งจับอิเล็กตรอนได้ดี

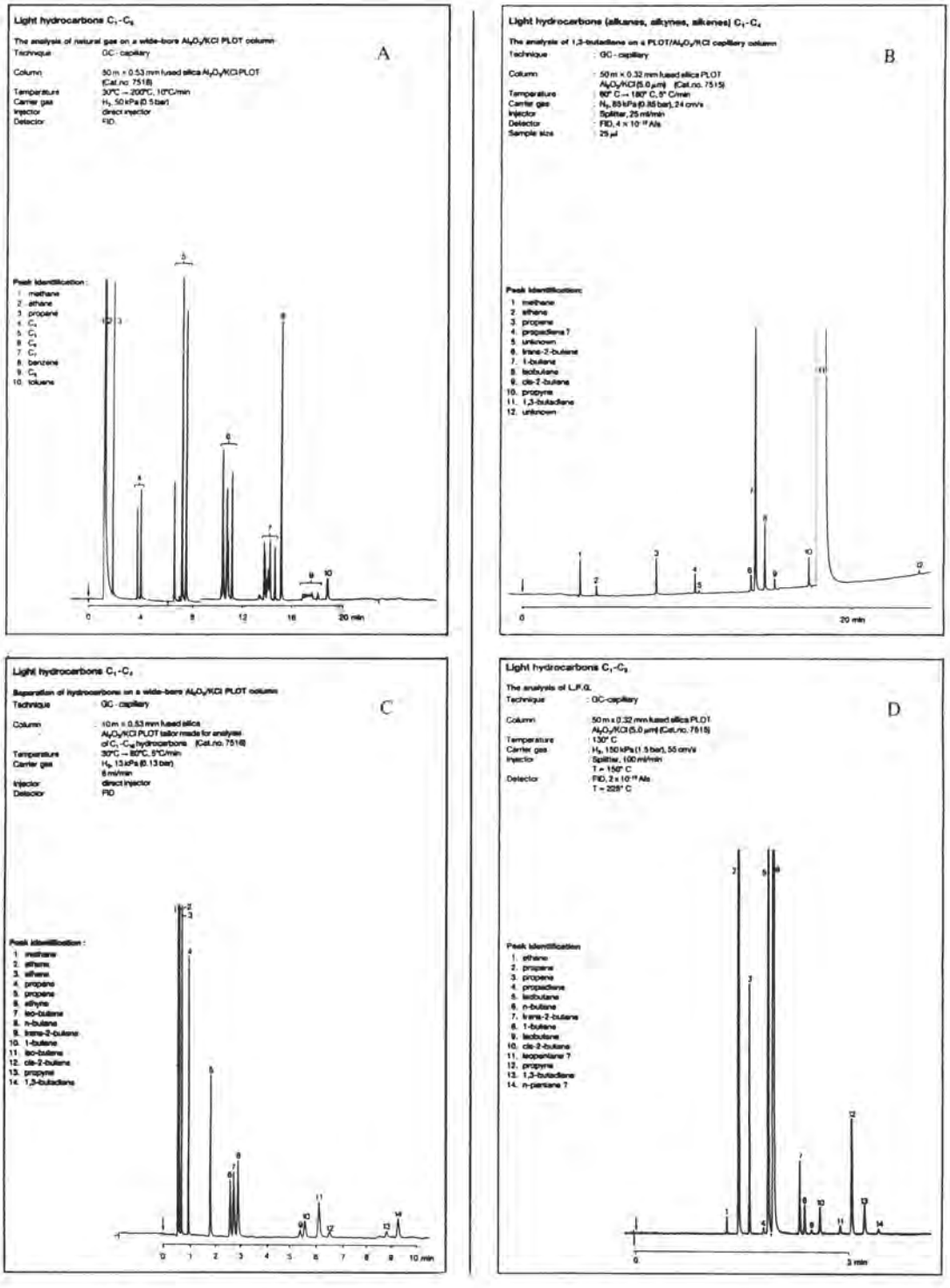
สารประกอบต่อไปนี้ให้ ECD Response ต่าง ๆ กัน เช่น

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	1
สารประกอบอีเทอร์และเอสเทอร์	10
สารประกอบอะลิแฟติกแอลกอฮอล์, คีโทน, อะมีน, โมโนคลอไรด์ และฟลูออไรด์	100
สารประกอบพวกโมโนโบรไมด์, ไดคลอไรด์ และไดฟลูออไรด์	1,000
สารประกอบพวกแอนไฮไดรด์และไทรคลอไรด์	10,000
สารประกอบพวกโมโนไอโอไดด์, ไดโบรไมด์, พอลีคลอไรด์และพอลีฟลูออไรด์	100,000
สารประกอบไดไอโอไดด์ ไทรโบรไมด์ พอลีคลอไรด์และพอลีฟลูออไรด์	1,000,000

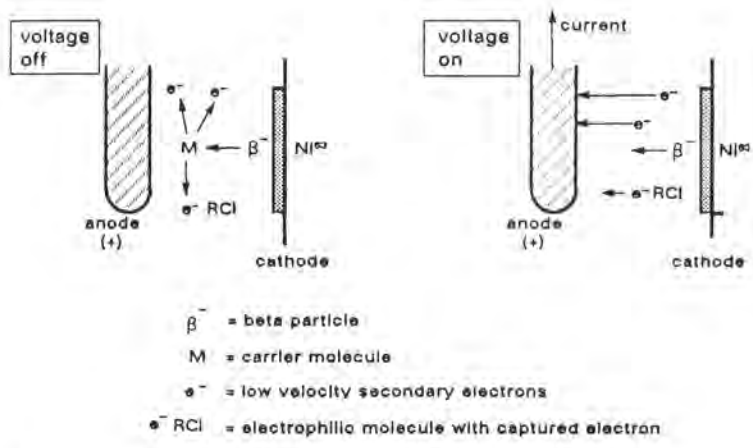
ดีเทคเตอร์นี้มีการทำงานเนื่องจากปรากฏการณ์ที่ว่า สารที่มีสภาพไฟฟ้าลบ (electro-negativity) สูง ๆ เช่น CX สามารถเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ (Thermal electrons) ได้ เกิดเป็นไอออนที่มีประจุลบ

$$CX + e^- \longrightarrow CX^- + \text{energy}$$

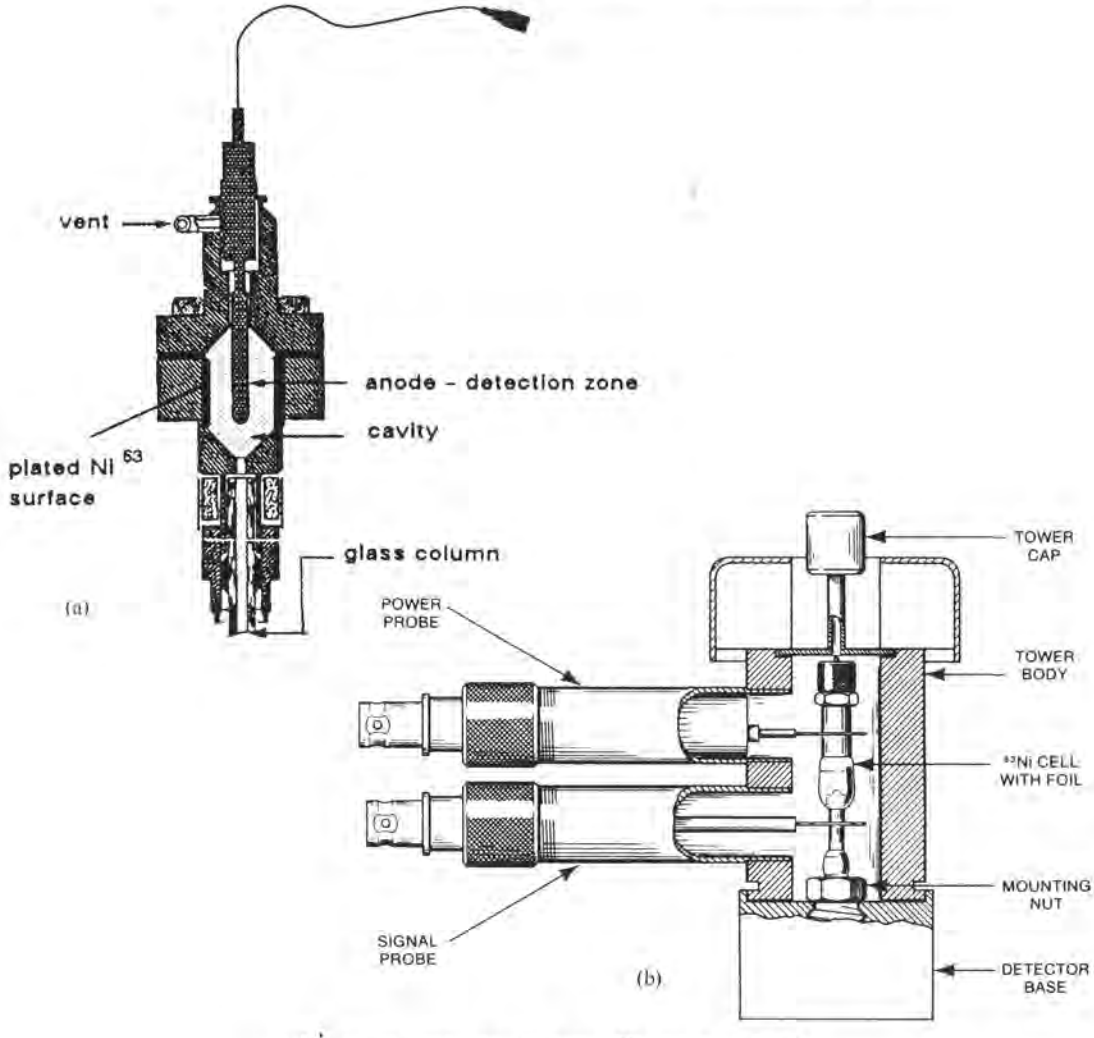
ดังนั้น ถ้ามีปริมาณของอิเล็กตรอนอยู่ เมื่อมีสารประกอบที่จับอิเล็กตรอนได้ผ่านไปจะทำให้ปริมาณของอิเล็กตรอนที่ควรจะวัดได้ลดลง จึงทำให้กระแสไฟฟ้าลดลงด้วย



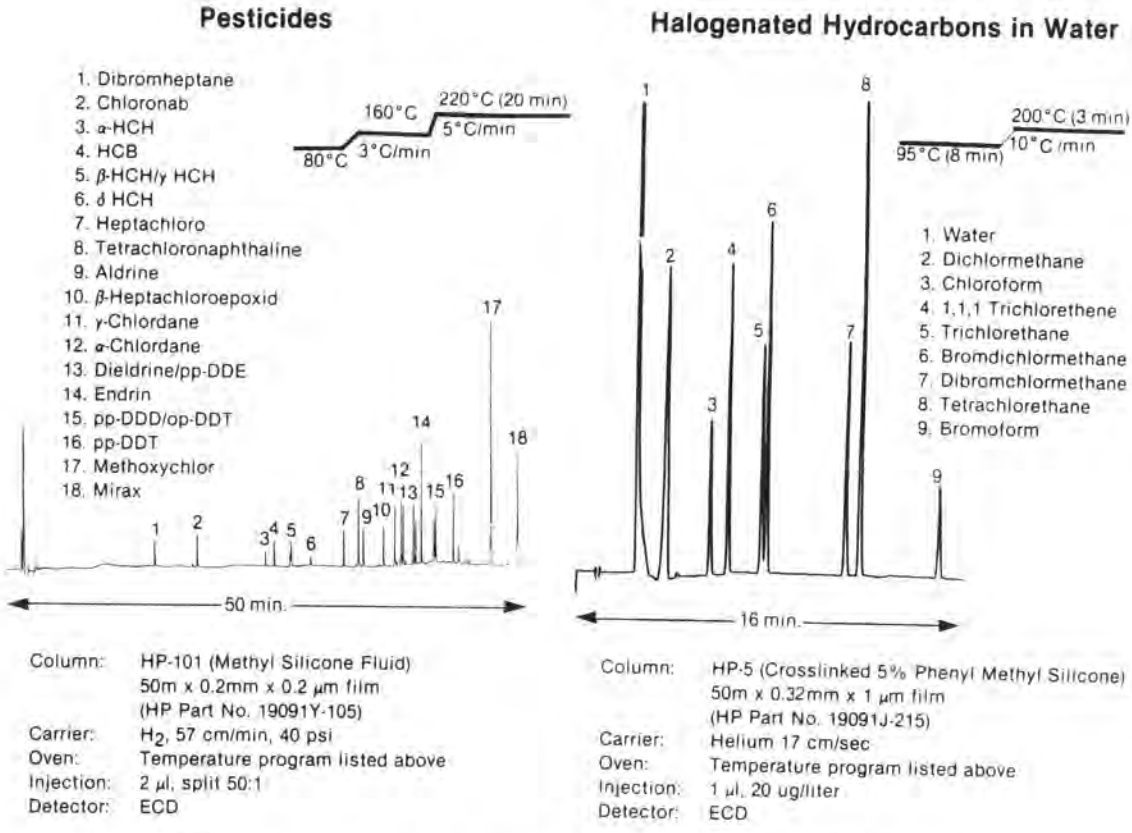
รูปที่ 14.23 A, B, C, D แสดงโครมาโทแกรมของการใช้ FID ตรวจวัดสารตัวอย่าง



รูปที่ 14.24 แสดงการจับอิเล็กตรอนของสารและการวัดกระแสของ ECD



รูปที่ 14.25 (a) และ (b) แสดงลักษณะของ ECD



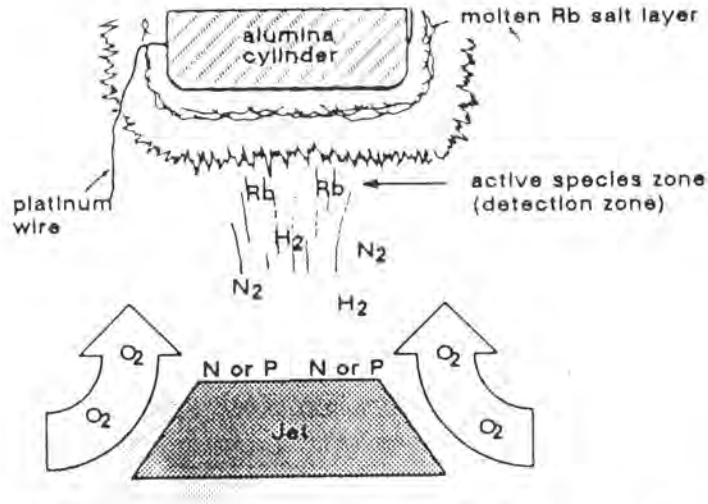
รูปที่ 14.26 แสดงโครมาโทแกรมของการใช้ ECD ในการตรวจวัดสารตัวอย่าง

ดีเทคเตอร์นี้ประกอบด้วยสารกัมมันตรังสี (radioactive source) ที่สลายตัวให้รังสีบีตา (beta radiation) ซึ่งได้แก่ Ni^{63} หรือ H^3 ใส่ไว้ในเซลล์ เมื่อแก๊สพาซึ่งเป็น N_2 หรือ 5% CH_4 ในแก๊สอาร์กอนผ่านรังสีบีตาจะทำให้เกิดไอออไนเซชันขึ้น ได้อิเล็กตรอน เมื่อวัดจะได้กระแสไฟฟ้าเล็กน้อย เมื่อมีโมเลกุลของสารผ่านเข้าไปในเซลล์ โมเลกุลของสารจะจับอิเล็กตรอนบางส่วนไว้ ทำให้วัดกระแสไฟฟ้าได้น้อยลง และจะลดลงมากน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่ผ่านเข้าไป ดังแสดงในรูปที่ 14.24

ลักษณะของ ECD ที่ออกแบบและนำมาใช้กับเครื่อง GC ของบริษัทต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 14.25 a และ b

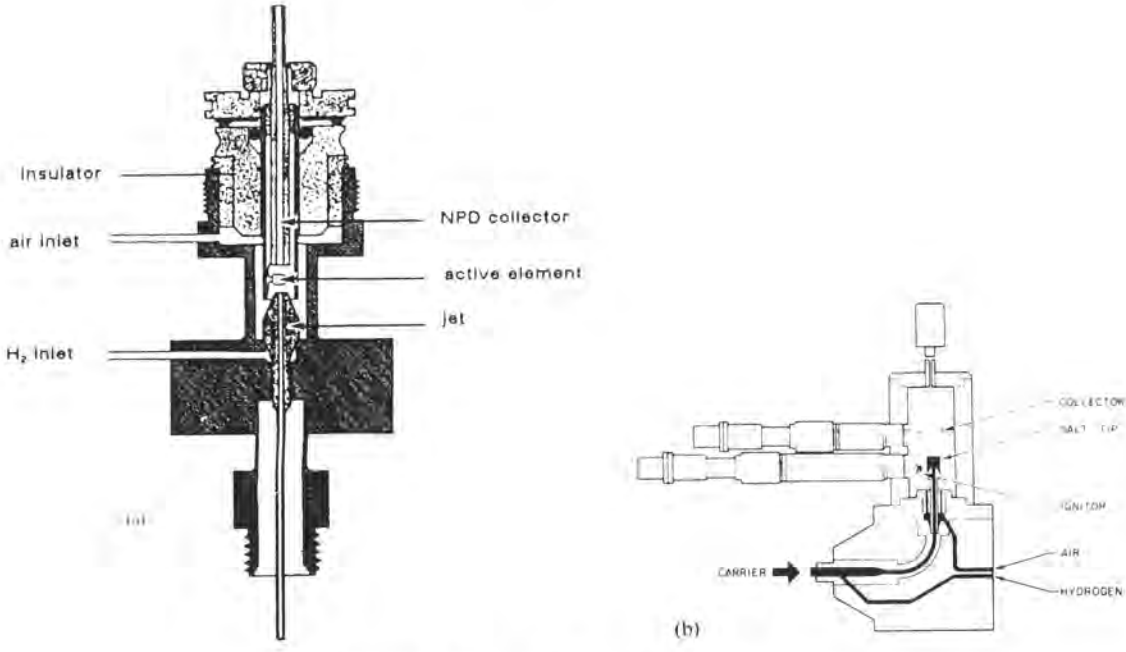
14.7.5 ไนโทรเจนฟอสฟอรัส ดีเทคเตอร์ (Nitrogen Phosphorus Detector, NPD)

ดีเทคเตอร์นี้อาจเรียกชื่อได้อีกอย่างหนึ่งว่า Thermionic detector หรือ Flame Thermionic Detector (FTD) ดีเทคเตอร์นี้ใช้ตรวจหาและมีสภาพไวสูงต่อสารประกอบฟอสฟอรัสและไนโตรเจน ลักษณะของดีเทคเตอร์นี้แสดงในรูปที่ 14.27 และ 14.28 ซึ่งจะเห็นว่าเหนือเปลวไฟของ jet tube จะมีโลหะอัลคาไลที่ถูกเผาด้วยเปลวไฟอยู่ เมื่อสารตัวอย่างออกมาจากคอลัมน์จะเข้าสู่เปลวไฟ เกลือของโลหะอัลคาไลนี้เป็นแหล่งที่ทำให้สารประกอบไนโตรเจนและฟอสฟอรัสเกิดไอออนไนส์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ กลไกของการ



เกิดไอออไนเซชันได้ดีนั้นยังไม่ทราบแน่ชัด เกลือของโลหะอัลคาไลที่ใช้โดยมากจะเป็นเกลือของโพแทสเซียม หรือเกลือของโลหะรูบิเดียม (Rubidium salts)

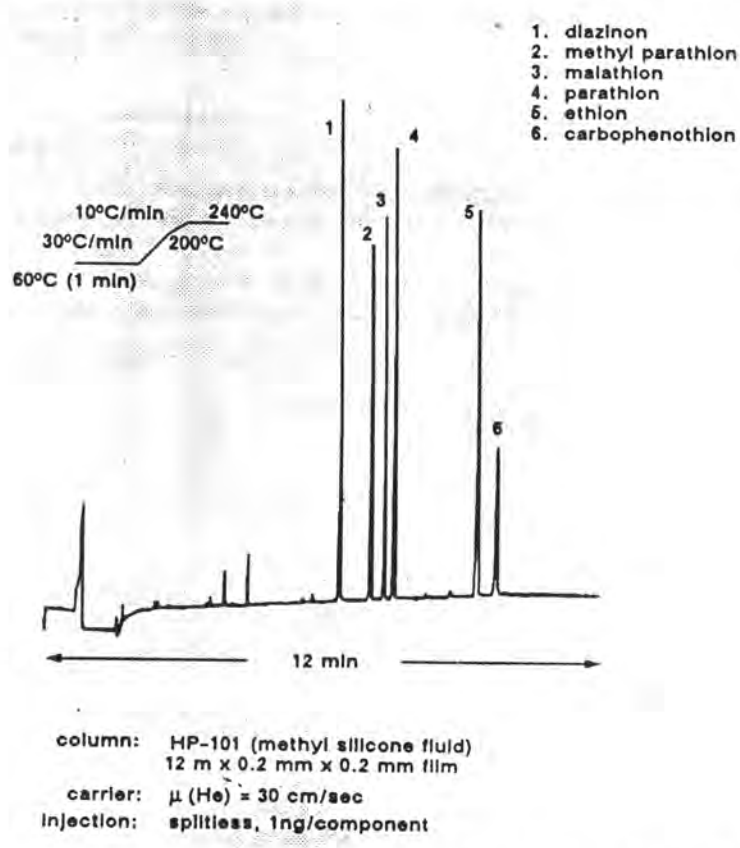
รูปที่ 14.27 แสดงลักษณะบริเวณเหนือ jet ของ NPD Rb และ Cs salts ใช้ในการวิเคราะห์ N และ P แต่ Na และ K ใช้ในการวิเคราะห์ P เท่านั้น NPD ที่ดีที่สุดจะเป็น ceramic bead ซึ่งมีเกลือของรูบิเดียมเป็นส่วนผสมทำให้ใช้ได้ทน ไม่ไหม้ และทำความสะอาดง่าย แต่ดีเทคเตอร์ชนิดนี้มีความสามารถในการตรวจวัด ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของแก๊สมาก



รูปที่ 14.28 (a) และ (b) แสดงลักษณะของ NPD

ข้อควรระวังในการใช้ NPD

ในการวิเคราะห์ ควรจะต้องหาอัตราเร็วของแก๊สพาที่จะเข้าไปในดีเทคเตอร์ให้เหมาะสม ถ้าการไหลของแก๊สผิดไปเล็กน้อยก็จะมีผลต่อการวิเคราะห์ด้วย NPD เป็นดีเทคเตอร์ที่ sensitive ดังนั้น ควรจะต้องระวังให้มากในเรื่องของสารปนเปื้อน อุปกรณ์ที่ใช้ต้องสะอาดมาก ๆ ผงซักฟอกที่มีพวกฟอสเฟตผสมใช้ไม่ได้ ตัวทำละลายที่ใช้จะต้องตรวจสอบความบริสุทธิ์ให้ดีเสียก่อน ตัวทำละลายที่มีคลอรีนและ silanizing agent จะลดอายุการใช้งานของ alkali source ให้สั้นลง บางครั้งในขณะใช้งานอยู่ ถ้า detection zone มีอุณหภูมิลดลง อาจเป็นเพราะตัวทำละลาย จะทำให้ได้ negative peaks แต่สามารถแก้ปัญหานี้ได้ด้วยการเพิ่มอัตราการไหลของอากาศและ bead power หรือ active element

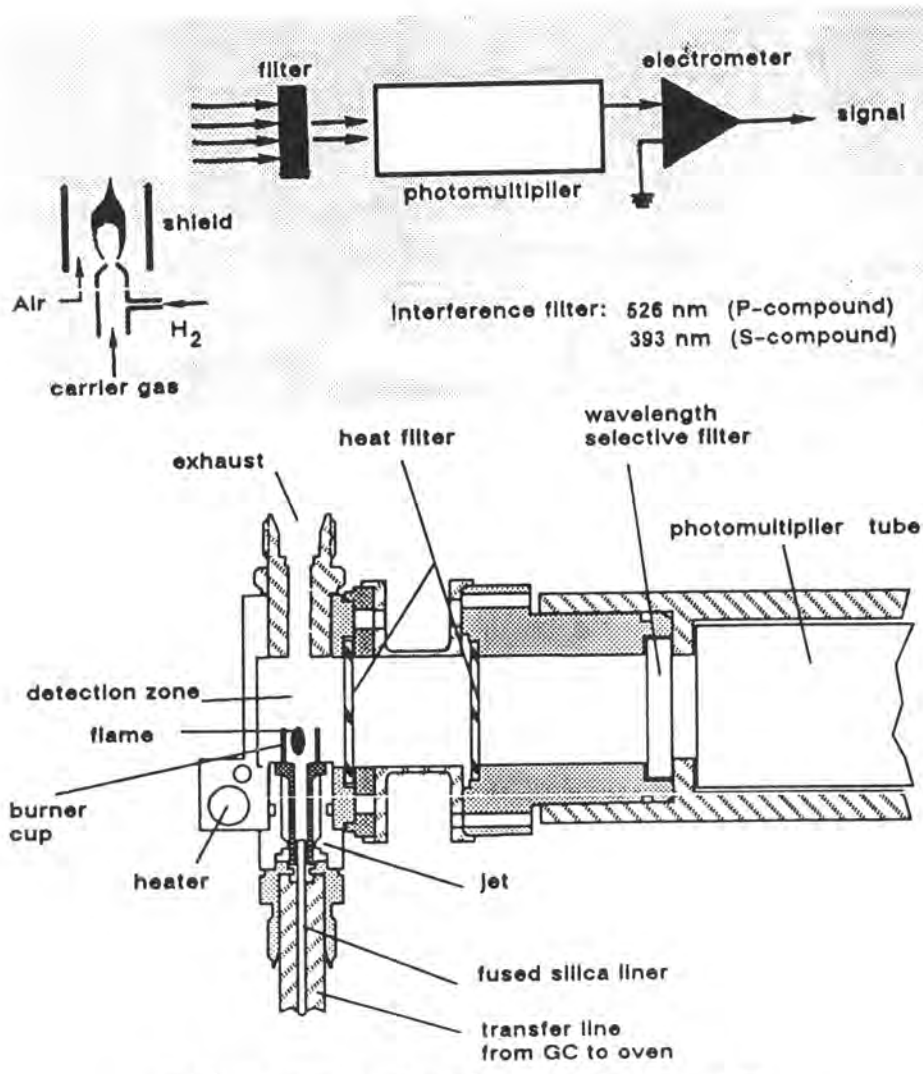


รูปที่ 14.29 แสดงโครมาโทแกรมของการใช้ NPD ในการวิเคราะห์

14.7.6 เฟลมโฟโตเมตริก ดีเทคเตอร์ (FPD)

ดีเทคเตอร์ชนิดนี้ใช้ตรวจวัดสารประกอบซัลเฟอร์และฟอสฟอรัสที่มีสภาพไวสูงและเฉพาะ (selective) มาก ดังนั้นจึงเหมาะสำหรับใช้วิเคราะห์สารกำจัดศัตรูพืช พลาสติไซเซอร์ (plasticizers) และผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม เป็นต้น

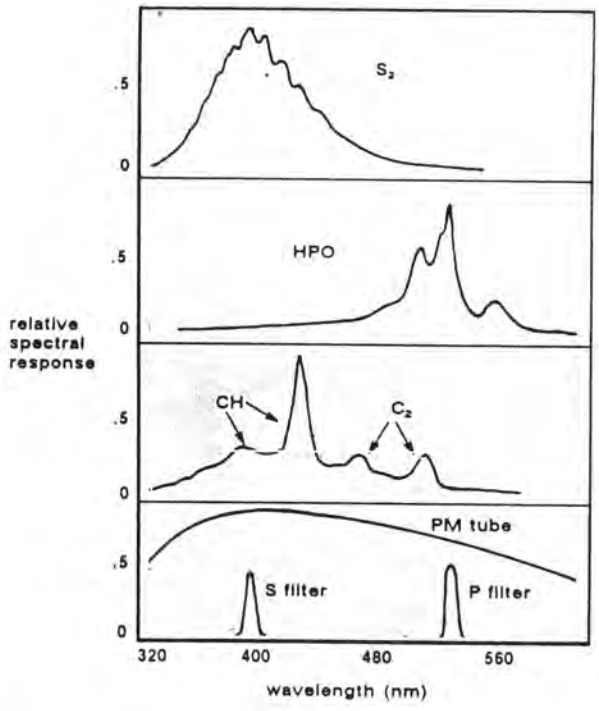
หลักการทำงานของดีเทคเตอร์ชนิดนี้แสดงในรูปที่ 14.30



รูปที่ 14.30 แสดงหลักการทำงานและลักษณะของ FPD

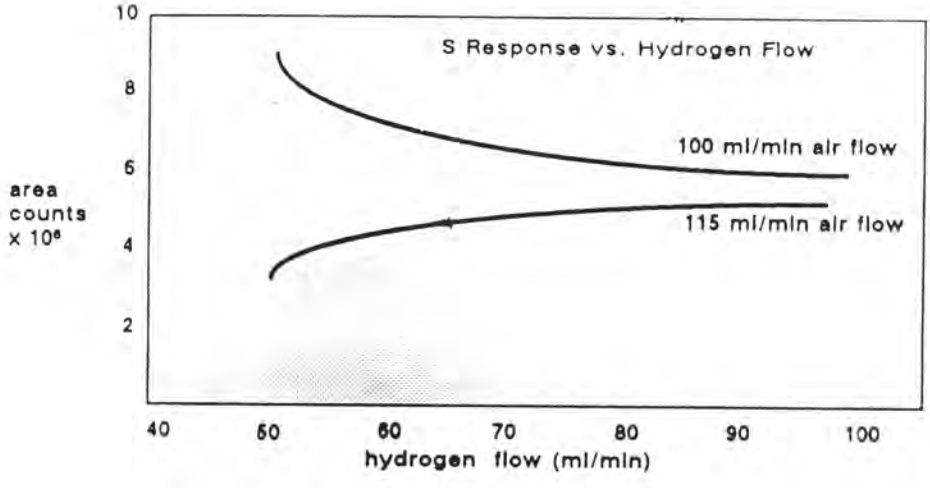
เมื่อสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์และฟอสฟอรัสเข้าสู่เปลวไฟไฮโดรเจน หรือ FID-type flame จะทำให้เกิดสารที่สามารถเปล่งแสงทางเคมี (chemiluminescence) ได้ ซึ่งจะเปล่งแสงออกมาที่มีความยาวคลื่นเฉพาะ เมื่อให้ลำแสงนั้นผ่าน interference filter ความยาวคลื่นของแสงที่ต้องการจะผ่านเข้าไปยังโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier) คือที่ความยาวคลื่น 393 nm จะเป็นของสารประกอบซัลเฟอร์ ส่วนที่ความยาวคลื่น 526 nm จะเป็นของสารประกอบฟอสฟอรัส

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเปลวไฟนั้นขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของการไหลของแก๊ส และอุณหภูมิ โมเลกุลของซัลเฟอร์ที่ตรวจวัดได้คือ S = S และของฟอสฟอรัสคือ HPO ซึ่งอยู่ใน metastable state เมื่อสลายตัวจะให้พลังงานออกมาเป็นโฟตอนที่มีความยาวคลื่นเฉพาะ ดังแสดงในรูปที่ 14.31 ซึ่งสเปกตรัมของซัลเฟอร์ ฟอสฟอรัส และคาร์บอน โดยไม่ผ่านฟิลเตอร์ แต่ถ้าผ่านฟิลเตอร์จะได้สเปกตรัมของซัลเฟอร์และฟอสฟอรัสที่เห็นได้ชัดเจน

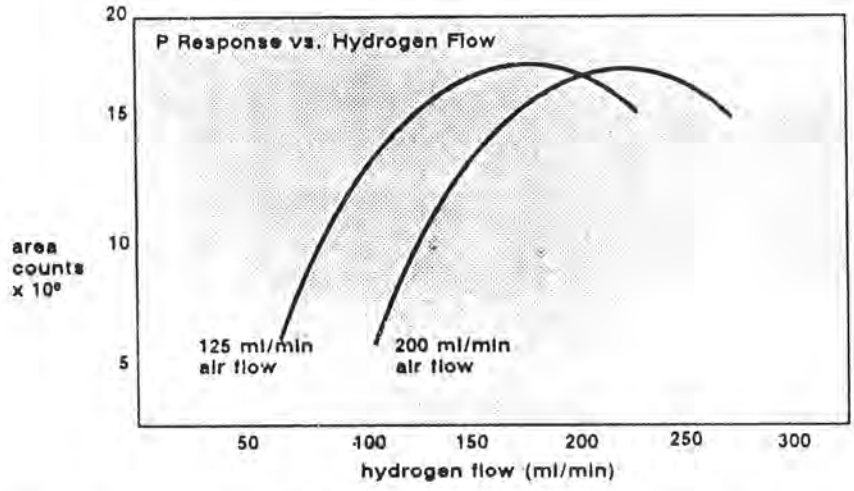


รูปที่ 14.31 แสดง Relative spectral response curves ของซัลเฟอร์

FPD เป็นดีเทคเตอร์ที่ไว (sensitive) ต่อการไหลของแก๊สมาก ดังแสดงในรูปที่ 14.32 และรูปที่ 14.33



รูปที่ 14.32 แสดง response curves เมื่อฉีดสาร dodecanethiol ที่ใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนต่าง ๆ กัน และใช้อัตราการไหลของอากาศเป็น 100 และ 115 mL/min



รูปที่ 14.33 แสดงการตอบสนองต่อฟอสฟอรัสของ FPD เมื่อฉีดสาร tributyl phosphate เข้าไป เมื่อใช้อัตราการไหลของไฮโดรเจนต่าง ๆ กัน และใช้อัตราการไหลของอากาศเป็น 125 และ 200 mL/min

ข้อควรระวังในการใช้งานของ FPD

ปัญหาที่เกิดขึ้นและค่อนข้างหนัก คือ ปัญหาที่เกิดจากการดูดกลืนแสงในเปลวไฟ ซึ่งอาจเกิดขึ้นได้ 2 ทาง คือ

1. เกิด Hydrocarbon quenching เป็นการเกิดการชนกัน (collision) ของ CO_2 ในเปลวไฟ โดยเฉพาะเมื่อมีปริมาณของ CO_2 สูง ๆ ในทำนองเดียวกันก็อาจเกิดขึ้นกับอะตอมซัลเฟอร์ชนิดต่าง ๆ ได้เหมือนกัน อย่างไรก็ตาม ถ้าการแยกได้ผลดีก็อาจช่วยลดพีกเหล่านี้ได้

2. เกิด Self quenching ปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นต่อเมื่อในเปลวไฟมีปริมาณอะตอมชนิดต่าง ๆ (hetero atom species) สูงมาก ทำให้มีการชนกันเอง พลังงานของโฟตอนที่เกิดขึ้นจะถูกดูดกลืนไป เป็นผลทำให้ปริมาณของแสงที่จะไปยัง PM tube เปลี่ยนแปลงไป

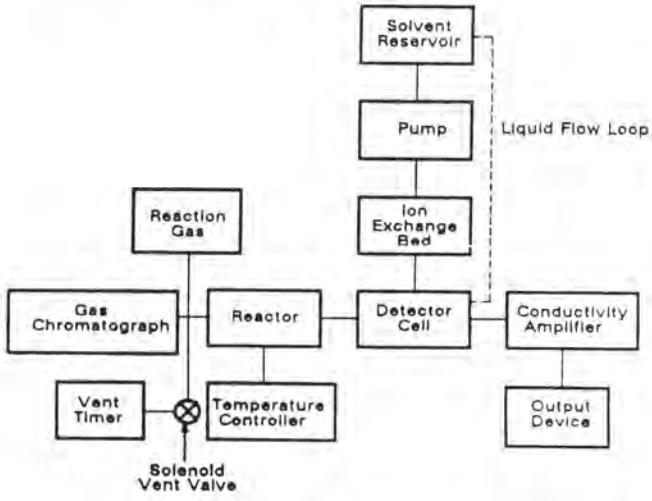
ดังนั้น ภาวะของเปลวไฟจึงเป็นส่วนที่สำคัญอย่างยิ่ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งอัตราการไหลของแก๊ส ไฮโดรเจน/ อากาศ หรือไฮโดรเจน/ ออกซิเจน ต้องควบคุมให้พอเหมาะ มิฉะนั้นจะไปมีผลต่ออุณหภูมิของเปลวไฟด้วย sulphur response จะลดลงเมื่ออุณหภูมิของดีเทคเตอร์เพิ่มขึ้น แต่ phosphorus response จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของดีเทคเตอร์เพิ่มขึ้น ประการสุดท้าย การเกิดการควบแน่นของน้ำหรือตัวทำละลายที่มีคลอรีนหรือสารตัวอย่างเองในดีเทคเตอร์ จะทำให้เกิดการผุกร่อนหรือทำให้กระจกของช่องแสงเกิดการฝ้าได้ การวัดแสงก็จะผิดพลาดไป

14.7.7 ฮอลล์อิเล็กโทรลิติก คอนดักติวิตี ดีเทคเตอร์ (Hall Electrolytic Conductivity Detector) หรือ HECD

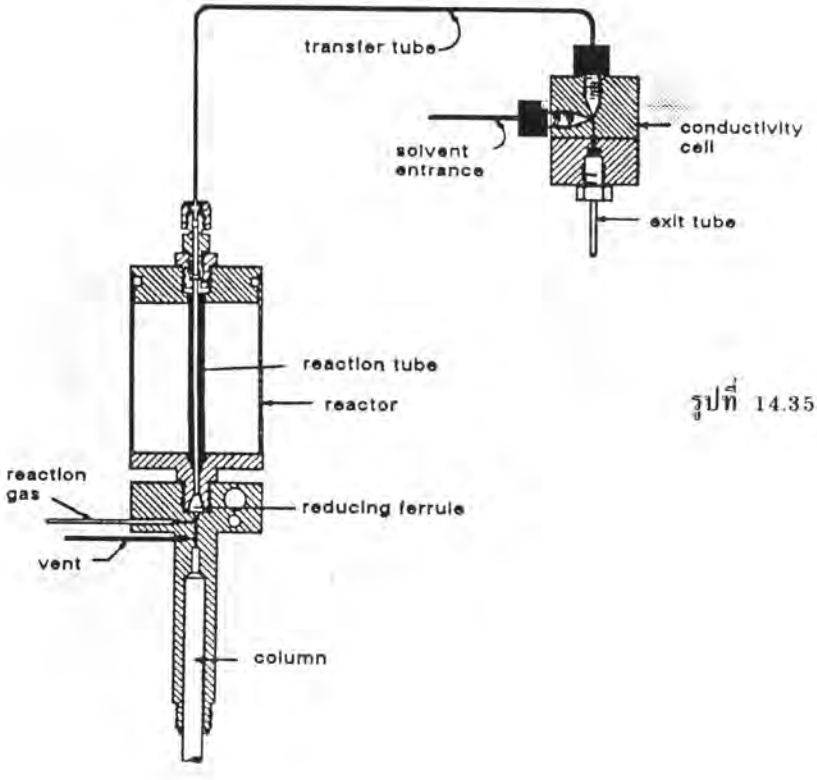
ดีเทคเตอร์ชนิดนี้กำลังได้รับการพัฒนาขึ้นมาใหม่เพื่อใช้สำหรับงานวิเคราะห์ทางด้านสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นดีเทคเตอร์ที่ใช้ตรวจวัดสารประกอบที่มีแฮโลเจน (haloginated compounds) ซัลเฟอร์

และไนโทรเจน หลักการของดีเทคเตอร์นี้ คือ ให้แก๊สที่ออกมาจากคอลัมน์ผสมกับแก๊สที่จะให้ทำปฏิกิริยา (reaction gas) ซึ่งอาจเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวส์ในหลอดนิเกิลสำหรับทำปฏิกิริยา แล้วให้แก๊สที่ได้ผสมกับตัวทำละลายที่ปราศจากไอออน (deionized solvent) สารละลายที่ได้ใหม่จะนำไฟฟ้าได้ แล้วนำไปวัดสภาพนำไฟฟ้า (conductivity) ของสารละลายที่ได้

ลักษณะของดีเทคเตอร์นี้ ดังแสดงในแผนภาพตามรูปที่ 14.34 และรูปที่ 14.35



รูปที่ 14.34 แสดงแผนภาพของ HECD



รูปที่ 14.35 แสดงลักษณะของ HECD

ในกรณีที่ทำการวิเคราะห์พวกสารประกอบแฮโลเจน แก๊สที่ออกมาจากคอลัมน์จะถูกรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 850°C ในหลอดนิเกิล ทำให้ได้กรดแก่ เช่น HCl แล้วนำไปละลายในโปรพานอลเพื่อวัดสภาพนำไฟฟ้า ผลที่เกิดขึ้นอื่น ๆ จากปฏิกิริยาจะต้องไม่นำไฟฟ้า ถ้าใช้ตัวทำละลายและแก๊สสำหรับทำปฏิกิริยาอย่างอื่นก็จะสามารถวิเคราะห์สารอื่นได้

ข้อควรระวังของการใช้ดีเทคเตอร์ชนิดนี้ก็คือ จะต้องคอยทำความสะอาดหลอดนิเกิลที่ใช้ทำปฏิกิริยาและเซลล์สำหรับวัดสภาพนำไฟฟ้าอยู่เสมอ ๆ

14.7.8 สเปกตรัล ดีเทคเตอร์ (Spectral Detectors)

ดีเทคเตอร์ประเภทนี้ที่นิยมใช้กันมาก ได้แก่ อินฟราเรดดีเทคเตอร์ (IRD) ซึ่งค่อนข้างจะทำได้ง่าย โดยต่อเครื่อง GC เข้ากับเครื่อง FT.IR ซึ่งให้สภาพไวสูง และมีความเร็วพอที่จะบันทึกสเปกตรัมของสารได้ จากสเปกตรัมที่ได้จะช่วยให้การวิเคราะห์สารง่ายขึ้น รายละเอียดจะไม่ขอกล่าวในที่นี้อีก (โปรดดูบทที่ 4 เรื่อง อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี)

สำหรับดีเทคเตอร์อีกชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความนิยมมากขึ้น แต่ราคาอาจจะแพงนั้น คือ ใช้แมสสเปกโทรมิเตอร์มาเป็นเครื่องตรวจวัดโดยต่อเข้ากับเครื่อง GC เลย เรียกว่า Mass Selective Detector (MSD) เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ที่นำมาใช้เป็นดีเทคเตอร์นั้นมักมีขนาดย่อม และโดยทั่วไปมักจะใช้ชนิด quadrupole mass spectrometer (โปรดดูรายละเอียดในบทที่ 12 เรื่อง แมสสเปกโทรเมตรี)

14.8 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี (Qualitative and Quantitative Analysis by GC)

แก๊สโครมาโทกราฟีจัดว่าเป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการแยกสารตัวอย่างซึ่งเป็นของผสมได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงเทคนิคหนึ่ง แต่มีข้อจำกัดอยู่ที่สารตัวอย่างนั้น ๆ จะต้องสามารถเปลี่ยนให้เป็นแก๊สเฟสได้ที่อุณหภูมิเหมาะสม อย่างไรก็ตาม นับว่าโชคดีที่สุดที่ข้อมูลซึ่งได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟคือสัญญาณที่ได้จากดีเทคเตอร์จะถูกส่งไปเข้าเครื่องคอมพิวเตอร์หรือเครื่องประมวลผลอย่างอื่นนั้น นับว่าเป็นข้อมูลที่สำคัญที่สามารถจะนำไปใช้เพื่อการตรวจพิสูจน์สารหรือหาปริมาณของสารได้ มี 3 ประการด้วยกัน คือ

(1) เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ผ่านคอลัมน์จากจุดเริ่มต้นถึงจุดสูงสุดของพีกซึ่งเรียกว่า retention time (t_R) ที่ได้จากโครมาโทแกรม สามารถนำไปใช้ในการทำคุณภาพวิเคราะห์ได้

(2) ขนาดของพีกซึ่งอาจเป็นพื้นที่หรือความสูงสามารถนำไปใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ได้

(3) ลักษณะของพีกที่ได้จากโครมาโทแกรมใช้เป็นข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณได้

อย่างไรก็ตาม การใช้เทคนิคนี้เพียงอย่างเดียวสำหรับการวิเคราะห์สาร โดยเฉพาะสารตัวอย่างที่ค่อนข้างซับซ้อน โครมาโทแกรมที่ได้จากการใช้ packed column หรือ capillary column ก็ตามจะยุ่งยากซับซ้อนมาก การวิเคราะห์ต้องทำด้วยความระมัดระวังรอบคอบอย่างมาก แม้กระนั้นก็อาจเกิดความผิดพลาดได้ ในกรณีเช่นนี้จึงมีความจำเป็นที่ต้องใช้เทคนิคอื่นเข้ามาประกอบในการวิเคราะห์ด้วย เช่น ใช้ IR, NMR หรือ

Mass spectroscopy เพื่อให้การวิเคราะห์มีความถูกต้องและมั่นใจยิ่งขึ้น

14.8.1 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วย GC (Qualitative Analysis)

วิธีการต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วย GC นั้น มีดังต่อไปนี้

1. *ใช้ Retention Data* เป็นที่ทราบกันแล้วว่า retention volume หรือ retention time นั้นเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด และลิควิดเฟสหรือชนิดของคอลัมน์ที่ใช้ โดยขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของแก๊สพา (carrier gas) และอุณหภูมิที่ใช้กับคอลัมน์ ดังนั้น เมื่อให้ภาวะทั้งหลายคงที่ ค่า retention time ของสารต่าง ๆ ที่ใช้วิเคราะห์ควรจะต้องคงที่หรือมีค่าใกล้เคียงกันที่สุด ตารางที่ 14.7 แสดงถึงความเที่ยง (precision) ที่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ วัดค่า retention time ของสารต่าง ๆ ได้ ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแต่ละสาร

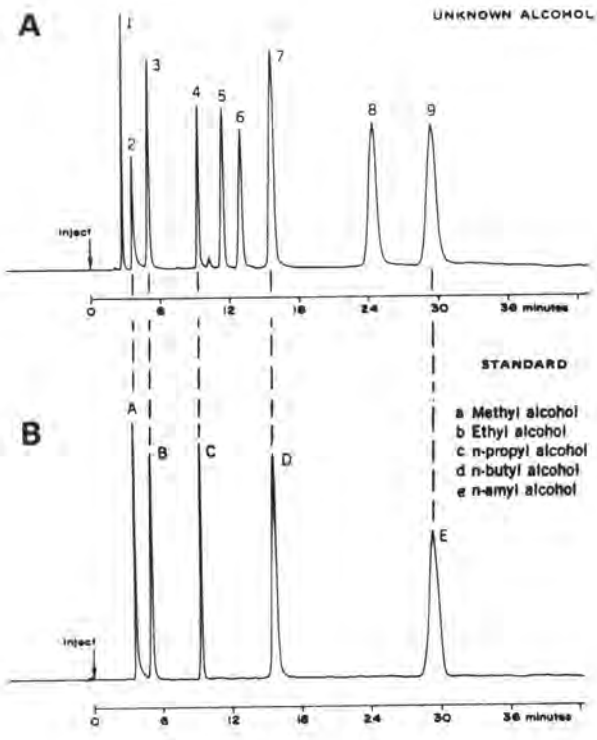
ตารางที่ 14.7 แสดงความเที่ยงของค่า retention time ของสารต่าง ๆ ที่วัดได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

สารประกอบ	retention time, วินาที					
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ค่าเฉลี่ย
C 7	231	231	232	230	231	231
C 8	302	301	305	300	302	302
C 9	389	389	395	387	390	390
C 10	521	522	528	519	523	523
C 12	863	864	868	864	865	865
C 14	1191	1190	1195	1193	1192	1192

ดังนั้น ในการตรวจพิสูจน์ (identification) ชนิดของสารในของผสมตัวอย่างจะต้องทำการวิเคราะห์ทั้งตัวอย่างและสารมาตรฐานที่ใช้ภาวะต่าง ๆ อย่างเดียวกัน นำค่า retention time หรือ corrected retention time มาเปรียบเทียบกัน ดังแสดงในรูปที่ 14.36 ก็จะสามารถบอกได้ว่าแต่ละพีกนั้นเป็นพีกของสารใด

จากการเทียบโครมาโทรแกรมของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นของผสมของแอลกอฮอล์กับแอลกอฮอล์มาตรฐาน ทำให้สามารถบอกได้ว่าพีกที่ 2, 3, 4, 7 และ 9 เป็น methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl และ n-amyl alcohols ถ้าจะให้แน่ใจเพิ่มขึ้นอาจทำการวิเคราะห์ใหม่อีกครั้งหนึ่งโดยการเปลี่ยนคอลัมน์เป็นชนิดใหม่ ถ้าได้ผลอย่างเดียวกันก็นับว่าถูกต้อง

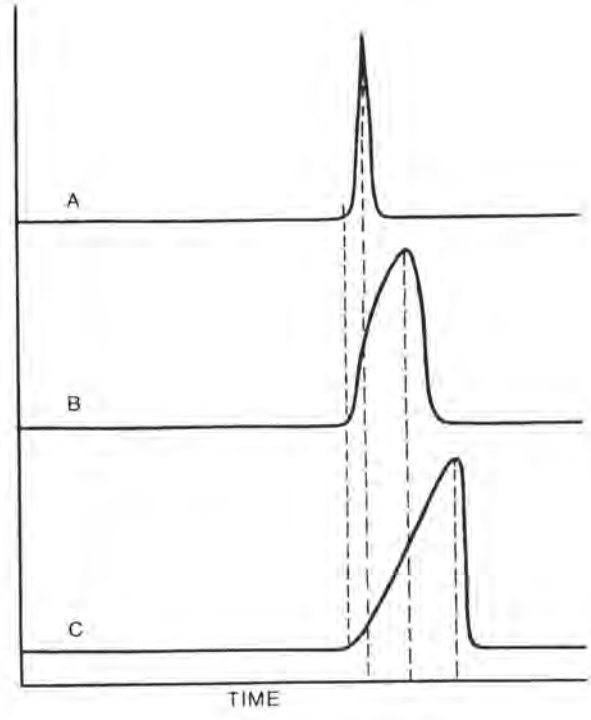
ในการเปรียบเทียบโครมาโทแกรมนี้ มีแฟกเตอร์หลายอย่างที่จะต้องคำนึงถึง นั่นคือ การวัด retention time ซึ่งขึ้นอยู่กับความสามารถของเครื่องที่ใช้ควบคุมภาวะต่าง ๆ ถ้ามีการควบคุมที่ไม่คงที่ ผลที่ได้รับจะแปรเปลี่ยนไป ทำให้มีปัญหาเกิดขึ้น เช่น การควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ ถ้าต้องการให้ retention time อยู่ในช่วง ± 1% อุณหภูมิของคอลัมน์จะต้องควบคุมให้อยู่ในช่วง ± 0.3°C ด้วย เป็นต้น นอกจากนี้



รูปที่ 14.36 แสดงการวิเคราะห์เพื่อตรวจพิสูจน์สารต่าง ๆ ในตัวอย่าง โดยการเปรียบเทียบกับสารตัวอย่าง

A = โครมาโทแกรมของสารตัวอย่าง

B = โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน



รูปที่ 14.37 แสดงผลกระทบจากการใช้ขนาดของสารตัวอย่างต่อค่า retention time

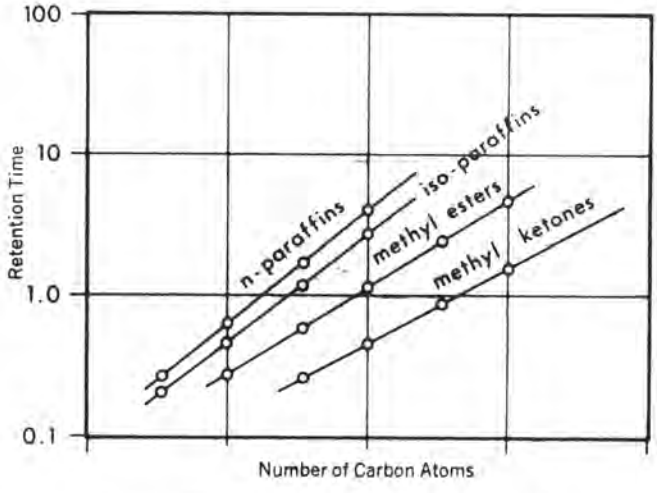
A เมื่อคอลัมน์ไม่ overloaded

B เมื่อคอลัมน์มี overloaded เล็กน้อย

C เมื่อคอลัมน์มี overloaded มาก

ขนาดของสารตัวอย่างที่นำไปฉีดเข้าเครื่อง GC ก็มีความสำคัญมาก เพราะถ้าฉีดสารตัวอย่างเข้าไปมาก ๆ เรียกว่า เกิด column overloaded พีกที่ตรวจวัดได้จะเปลี่ยนไป ทำให้ค่า retention time ผิดไป ดังแสดงในรูปที่ 14.37 เมื่อปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นควรจะต้องลดขนาดของสารตัวอย่างลงให้พอเหมาะ

2. *ใช้วิธีอ่านจากกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง retention time กับจำนวนอะตอมของคาร์บอนของสารที่อยู่ในพวกเดียวกัน (homologous series)* ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยวิธีนี้ ก่อนอื่นจะต้องทราบชนิดของสารตัวอย่างเสียก่อน จะด้วยวิธีใดก็ได้ เพื่อจะได้เตรียมสารมาตรฐานได้ถูกต้อง แล้วจึงทำการวิเคราะห์หา retention time รูปที่ 14.38 แสดงลักษณะของกราฟที่เขียนได้จากสารแต่ละพวก และพวกสารที่สามารถใช้วิธีนี้วิเคราะห์ได้ ได้แก่ พวกอัลเคน โอลีฟิน อัลดีไฮด์ คีโทน แอลกอฮอล์ อะซีเทต อะซีทัล เอสเทอร์ ซัลฟอกไซด์ อนุพันธ์ของไนไทร อะมีน พิริดีน อีเธอร์ ไธออล อัลคิลไนเตรต และพวกฟิวราน เป็นต้น วิธีวิเคราะห์นี้สามารถทำได้ง่าย โดยใช้สารมาตรฐาน 2–3 ความเข้มข้นก็พอเพื่อใช้หาความชัน (slope) ของเส้นตรงเท่านั้น



รูปที่ 14.38 แสดงลักษณะของกราฟที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง log retention time กับจำนวนอะตอมคาร์บอน

3. *ใช้ดรรชนี Kovats (Kovats Index)* Wehrli และ Kovats เป็นผู้นำหลักการของ retention index มาใช้เพื่อช่วยในการพิสูจน์โครงสร้างของโมเลกุลสารอินทรีย์ โดยใช้ n-alkanes เป็นสารมาตรฐาน การพิสูจน์สามารถช่วยได้ด้วยการใช้ retention index (I)

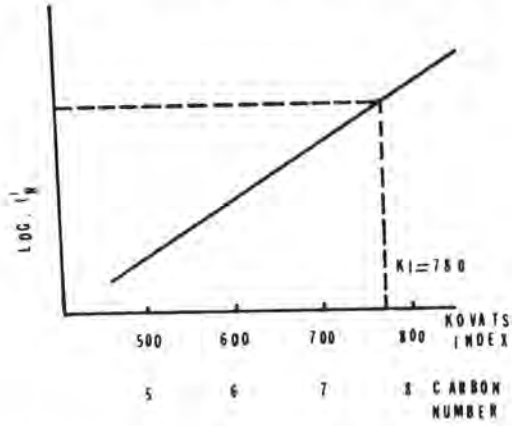
$$I = 100\,N + 100\,\frac{\log V'_R(A) - \log V'_R(N)}{\log V'_R(n) - \log V'_R(N)} \qquad \text{.....(14.33)}$$

เมื่อ N และ n เป็น n-paraffin ที่เล็กกว่าและใหญ่กว่าตัวสาร A และ V'_R เป็น retention volume ที่ปรับแล้ว retention index ของ n-alkanes ต่าง ๆ ให้มีค่าเป็น 100 เท่าของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของสารนั้น

สำหรับทุกอุณหภูมิ และทุก ๆ ลิควิดเฟส เช่น ออกเทนมีค่า retention index = 800 และของ decane จะมีค่า = 1000

ในทางปฏิบัติ retention index สามารถหาได้ง่าย ๆ จากกราฟที่เขียนระหว่าง log t'_R (t'_R = retention time ที่ปรับแล้ว) กับจำนวนอะตอมคาร์บอนคูณด้วย 100 ดังแสดงในรูปที่ 14.39

ถ้าต้องการหาค่าดรรชนี Kovats ก็เพียงแต่นำสารนั้นไปหาค่า t'_R แล้วนำไปอ่านจากกราฟในรูปที่ 14.39



รูปที่ 14.39 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของ log t'_R กับดรรชนี Kovats

4. *การใช้คอลัมน์หลายชนิด (Multiple Columns)* ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานนั้น เมื่อใช้คอลัมน์ 2 ชนิดหรือมากกว่า จะช่วยให้การตรวจพิสูจน์สารตัวอย่างมีความถูกต้องและมั่นใจยิ่งขึ้น การใช้คอลัมน์ 2 ชนิดนั้นจะต้องเป็นคอลัมน์ที่ใช้ลิควิดเฟสที่มีสมบัติต่างกัน จึงต้องเลือกใช้ให้ถูกต้องและเหมาะสม เพราะประสิทธิภาพของคอลัมน์ขึ้นอยู่กับ polarities ของลิควิดเฟสและของสารตัวอย่างและอื่น ๆ อย่าเลือกคอลัมน์โดยดูแต่เฉพาะชื่อเท่านั้น ชื่อคอลัมน์ต่างกันแต่อาจมีสมบัติเหมือนกันได้ ดังนั้น ในการจะพิจารณาว่าคอลัมน์ใดสมบัติเหมือนกัน หรือแตกต่างกัน อาจจะดูได้จากค่า McReynolds constant ดังแสดงในตารางที่ 14.8

McReynolds constant $\Delta I = ax' + by' + cZ' + du' + eS'$

x' = benzene y' = n-butanol Z' = 2-pentanone

u' = nitropropane S' = pyridine

a, b, c, d, e เป็น coefficients = คงที่

ถ้าใช้สารมาตรฐานเป็นเบนซีน ค่า a = 100 ค่าคงที่อื่น ๆ = 0 จากตารางที่ 14.8 จะเห็นได้ว่าคอลัมน์ที่เป็น SE-30 กับ DC-200 หรือ OV-17 กับ SP-2250 เป็นคอลัมน์เหมือนกัน

ดังนั้น เมื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้คอลัมน์ 2 ชนิดต่างกัน เมื่อได้ผลออกมาเหมือนกัน ก็จะทำให้แน่ใจขึ้นว่าเป็นสารนั้น ๆ จริง

ตารางที่ 14.8 แสดง McReynolds Constants สำหรับเฟสคงที่ (stationary phases) ที่ใช้กันทั่วไป

Phase	McReynolds Constants				
	x′	y′	z′	u′	s′
Apiezon L	32	22	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
Squalane	000	000	000	000	000
Squalene	152	341	238	329	344
THEED	463	942	626	801	893

5. การใช้เทคนิคอื่นช่วยในการตรวจพิสูจน์สาร ดังได้กล่าวมาแล้วว่า ถ้าต้องการตรวจพิสูจน์สารตัวอย่างว่าเป็นสารอะไรจริง ๆ นั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีเข้าช่วย ซึ่งได้กล่าวมาแล้วข้างต้น แต่มีวิธีง่าย ๆ ที่สามารถใช้ตรวจหาฟังก์ชันนัลกรุ๊ปของสารตัวอย่างได้ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นเรื่องของ microanalysis ที่ให้ผลการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างเฉพาะ ดังตัวอย่างแสดงในตารางที่ 14.9

14.8.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วย GC (Quantitative Analysis)

ปัจจุบันนี้ การวิเคราะห์หาปริมาณของสารบางประเภทที่เป็นแก๊สของเหลวหรือของแข็ง ปรากฏว่าเทคนิคทาง GC ได้รับความนิยมสูงมาก เครื่องมือทันสมัยให้ความสะดวกในการวิเคราะห์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความแม่นและเที่ยงสูง นอกจากนี้ เทคนิคทาง GC ยังให้สภาพไวสูงอีกด้วย และยังมีข้อดีอื่น ๆ อีกหลายประการ อย่างไรก็ตาม ความผิดพลาดของการวิเคราะห์ย่อมเกิดขึ้นได้เสมอ ต่อไปนี้เป็นข้อผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง GC ที่ควรจะต้องระวัง

1. ความผิดพลาดเกิดจากการเก็บตัวอย่าง

(1) สารตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์มีปริมาณแน่นอนเพียงใด

(2) สารตัวอย่างที่ใส่เข้าไปในเครื่องวิเคราะห์มีความแน่นอนเพียงใดว่าสารนั้นเข้าเครื่องทั้งหมดโดยไม่มีการสลายตัวก่อนระเหยออกไป

ตารางที่ 14.9 แสดงการพิสูจน์ฟังก์ชันนัลกรุ๊ปโดยวิธีเคมี[a]

Compound Type	Reagent	Type of Positive Test	Minimum Detectable Amount (μg)
Alcohols	$K_2Cr_2O_7$-HNO_3	Blue color	20
	Ceric nitrate	Amber color	100
Aldehydes	2,4-DNP	Yellow ppt.	20
	Schiff's	Pink color	50
Ketones	2,4-DNP	Yellow ppt.	20
Esters	Ferric hydoxamate	Red color	40
Mercaptans	Sodium nitroprusside	Red color	50
	Isatin	Green color	100
	Pb $(OAc)_2$	Yellow ppt.	100
Sulfides	Sodium nitroprusside	Red color	50
Disulfides	Sodium nitroprusside	Red color	50
	Isatin	Green color	100
Amines	Hinsberg	Orange color	100
	Sodium nitroprusside	Red color, 1° Blue color, 2°	50
Nitriles	Ferric hydroxamatepropylene glycol	Red color	40
Aromatics	HCHO-H_2SO_4	Red-wine color	20
Aliphatic unsaturation	HCHO-H_2SO_4	Red-wine color	40
Alkyl halide	Alc. $AgNo_3$	White ppt.	20

(a) ข้อมูลจาก Anal. Chem. 32, 1379 (1960)

2. สารตัวอย่างอาจดูดซับ (adsorb) หรือสลายตัวที่ injection port หรือในคอลัมน์ หรือที่ดีเทคเตอร์ ถ้ามีสิ่งเหล่านี้เกิดขึ้นการวิเคราะห์หาปริมาณอาจผิดพลาดได้

3. สภาพของเครื่อง GC ถ้าสภาพของเครื่องไม่ดี การควบคุม การวัดต่าง ๆ ย่อมเกิดความผิดพลาดได้

4. การฉีดสารตัวอย่างเข้าเครื่อง GC

5. การเลือกใช้คอลัมน์

6. resolution ของพีก

7. การคำนวณหาปริมาณของสาร

จากโครมาโทแกรมที่ได้จากเครื่องบันทึก ก่อนที่จะนำไปใช้ในการหาปริมาณของสาร จำเป็นจะต้องหาพื้นที่ของพีกแต่ละพีกเสียก่อน สำหรับเครื่อง GC สมัยใหม่ที่มีเครื่องอินทิเกรเตอร์หรือคอมพิวเตอร์ หรือเครื่อง data system อย่างอื่นใช้ร่วมอยู่ด้วย เครื่องมือเหล่านี้จะทำหน้าที่คำนวณพื้นที่ของแต่ละพีกให้ ตลอดจนพิมพ์ค่า retention time ให้ด้วย แต่ถ้าเครื่อง GC ของผู้วิเคราะห์มีแต่เฉพาะเครื่องบันทึกกราฟ ผู้วิเคราะห์ควรจะต้องสามารถคำนวณหาพื้นที่พีกเองได้

เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการหาปริมาณของสารนั้น สามารถหาได้เหมือนกับเทคนิคทาง LC (ดูบทที่ 13 ในหัวข้อ 13.21) คือ

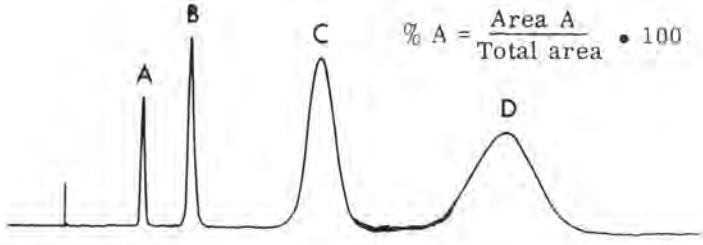
1. ใช้ Normalization method
2. ใช้ External standardization method
3. ใช้ Internal standardization method

1. *Normalization Method*

การหา area normalization สามารถทำได้โดยการคำนวณพื้นที่ของแต่ละพีกแล้วนำมารวมกัน % area normalization คำนวณได้จากสมการ

$$\%\text{พีก A} = \frac{\text{พื้นที่ของพีก A}}{\text{พื้นที่รวมทั้งหมด}} \times 100 \qquad \text{----------(14.34)}$$

area normalization นี้จะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับปริมาณของสารเหล่านั้น ถ้าสารเหล่านั้นมีจุดเดือดใกล้เคียงกัน และมีค่า detector response เท่ากัน นั่นคือถือว่าเปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ก็คือเปอร์เซ็นต์ของสารโดยน้ำหนักได้ วิธีการนี้จึงทำได้ง่ายและรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 14.40



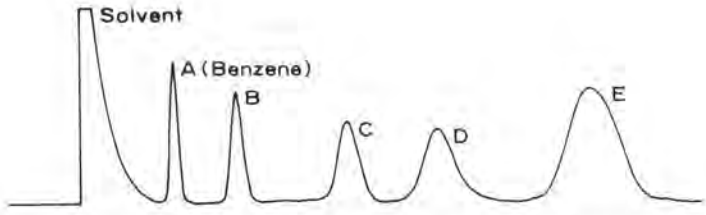
รูปที่ 14.40 แสดงการหา area normatization

Correction factors : ในกรณีที่สารแต่ละชนิดมีค่า detector response แตกต่างกัน ทำให้พื้นที่พีกของสารเหล่านั้นในตัวอย่างไม่เป็นปฏิภาคโดยตรงกับเปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบจึงมีความจำเป็นที่จะต้องหา correction factors เพื่อใช้สำหรับการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบ ค่า correction factor นี้จะแตกต่างกันตามชนิดของสารและชนิดของดีเทคเตอร์

$$\therefore \%\ \text{A} = \frac{\text{พื้นที่ของพีก A}/F_A}{\text{พื้นที่รวม}/\text{ Factors}} \times 100 \qquad \text{----------(14.35)}$$

ค่า correction factor หาได้จากการฉีดสารที่ทราบค่าแล้ว และสารที่ต้องการหาค่า correction factor ในปริมาณที่แน่นอน แล้วเปรียบเทียบพื้นที่พีกต่อปริมาณสารที่ฉีดเข้าไประหว่างสารที่ต้องการหากับสารที่ทราบค่าแล้ว เช่น

ในการหา response factor ของสาร B, C, D และ E เมื่อใช้ดีเทคเตอร์เป็น FID เตรียมสารมาตรฐานของ A, B, C, D และ E ที่รู้น้ำหนักแน่นอน แล้วนำไปฉีดเข้า GC จะได้โครมาโทแกรมดังรูปที่ 14.41



รูปที่ 14.41 แสดงโครมาโทแกรมของ A, B, C, D และ E ในการหา response factor

ทำการวัดพื้นที่ของแต่ละพีก แล้วคำนวณหาค่าพื้นที่ต่อน้ำหนักสาร ของสารที่ต้องการหา หารด้วยของสารมาตรฐาน ดังสมการ

$$\text{correction factor F} = \frac{\text{A/W ของสาร}}{\text{A/W ของสารมาตรฐาน}} \qquad \text{---------(14.36)}$$

ให้ A เป็น benzene ซึ่งใช้เป็นสารมาตรฐาน มีค่า F = 1 ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 14.10

ตารางที่ 14.10 แสดงวิธีการหาค่า correction factor ของสารเมื่อใช้ดีเทคเตอร์ FID

พีก	น้ำหนักของสาร (W, μg)	พื้นที่พีก (A, cm^2)	A/W	correction factors, F
A (Benzene)	0.435	4.0	9.19	1.00
B	0.653	6.5	9.95	1.08
C	0.864	7.6	8.79	0.96
D	0.864	8.1	9.38	1.02
E	1.760	15.0	8.52	0.93

เมื่อจะคำนวณหาน้ำหนักของสาร สามารถคำนวณหาได้จากสมการ เช่น

$$W_B = \frac{W_A . A_B}{F_B . A_A} \qquad \text{---------(14.37)}$$

W_A = น้ำหนักของสาร A (สารมาตรฐาน)

W_B = น้ำหนักของสาร B

A_A = พื้นที่พีกของสาร A

A_B = พื้นที่พีกของสาร B

F_B = correction factor ของสาร B เทียบกับสาร A เมื่อน้ำหนักเท่ากัน

ค่า response ของดีเทคเตอร์นี้ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ แก๊สพา และอัตราการไหลของแก๊ส

ตัวอย่าง มีของผสมของเอทานอล เฮพเทน เบนซีน และเอทิลอะซีเทต เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย GC โดยใช้ TCD เป็นดีเทคเตอร์ จงคำนวณหา % น้ำหนักของสารแต่ละชนิดจากข้อมูลต่อไปนี้

ชนิดของสาร	พื้นที่พีก (cm^2)	correction factor
เอทานอล	5.0	0.64
เฮพเทน	9.0	0.70
เบนซีน	4.0	0.78
เอทิลอะซีเทต	7.0	0.79

พื้นที่พีกที่แก้แล้วรวมทั้งสิ้น $= (5.0 \times 0.64) + (9.0 \times 0.70) + (4.0 \times 0.78) + (7.0 \times 0.79)$

$= 3.20 + 6.30 + 3.12 + 5.53$

$= 18.15$

ดังนั้น % เอทานอล $= \frac{3.20}{18.15} \times 100 = 17.6\%$

% เฮพเทน $= \frac{6.30}{18.15} \times 100 = 34.7\%$

% เบนซีน $= \frac{3.12}{18.15} \times 100 = 17.2\%$

% เอทิลอะซีเทต $= \frac{5.53}{18.15} \times 100 = 30.5\%$

รวม = 100%

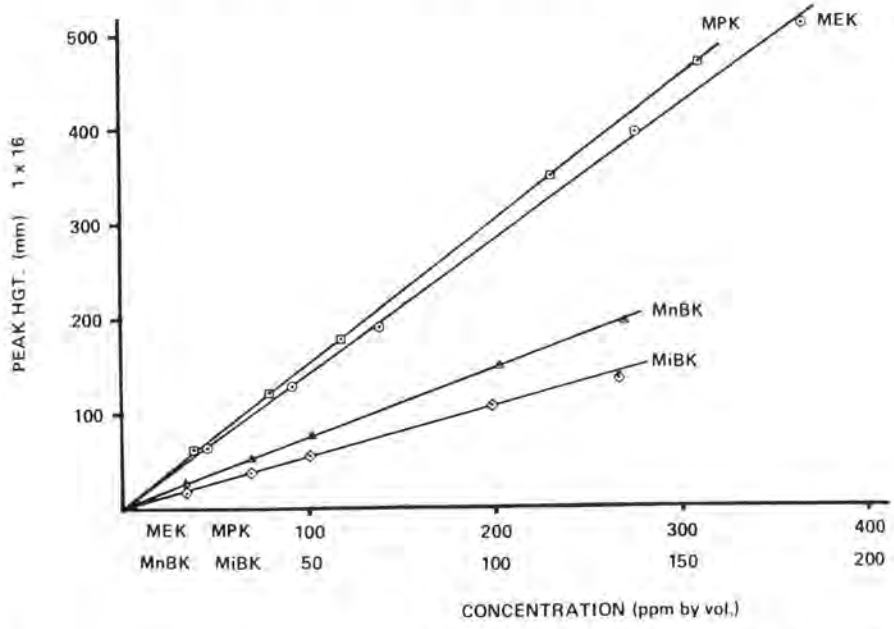
ข้อควรระวังในการหาโดยวิธี normalization คือ

1. ปริมาณของสารที่ฉีดเข้าเครื่อง GC ต้องรู้อย่างแน่นอน
2. หารหาพื้นที่พีกต้องถูกต้อง
3. ปริมาณของสารที่ใช้จะต้องอยู่ในช่วงที่สภาพไวของดีเทคเตอร์เป็นเส้นตรง

2. *External Standardization Method*

เทคนิคนี้สำคัญที่การเตรียมสารมาตรฐานและสารตัวอย่างให้มีความเข้มข้นใกล้เคียงกัน และจะต้องทำการวิเคราะห์ด้วย GC โดยใช้ภาวะอย่างเดียวกัน โครมาโทแกรมที่ได้นำไปหาพื้นที่พีกหรือความสูงของพีก แล้วนำไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่พีกหรือความสูงของพีกกับความเข้มข้น

จะได้ calibration curve สำหรับหาปริมาณของสารตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นการวิเคราะห์สารเดี่ยวหรือหลายสารก็ได้ กราฟรูปที่ 14.42 แสดงลักษณะของ calibration curve ที่ได้ ซึ่งเป็นเส้นตรง



รูปที่ 14.42 แสดง **calibration curves** ของการวิเคราะห์เมธิลคีโทนในอากาศตัวอย่าง : 2-บิวทาโนน **(MEX)**, 2-เพนทาโนน **(MPK)** 2-เฮกซาโนน **(MnBK)**, 2-เมทิล, 4-เพนทาโนน **(MiBK)**

สิ่งที่ควรจะต้องระวังในการทำวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ คือ

1. ปริมาณของสารที่จะวิเคราะห์ต้องอยู่ในช่วงของ calibration curve
2. สารที่วิเคราะห์จะต้องไม่ฉีดเข้าไปมากจนก่อให้เกิดการ overloaded คอลัมน์
3. สารมาตรฐานและสารตัวอย่างที่ใช้ต้องทราบปริมาณแน่นอน

ข้อดีของ External standardization method พอที่จะสรุปได้ดังนี้ คือ

1. ผลที่ได้จากการวิเคราะห์อาจเป็นค่าปริมาณสัมพัทธ์ (relative) หรือเป็นค่าสัมบูรณ์ (absolute) ได้
2. ค่าที่วัดได้จะไม่ขึ้นอยู่กับพีกอื่น ๆ ทั้งหมด
3. ค่าสภาพไวของดีเทคเตอร์ (detector sensitivity) อาจจะเปลี่ยนแปลงได้ในระหว่างทำการวิเคราะห์
4. สารตัวอย่างทั้งหมดไม่จำเป็นต้องถูกชะออกมาจนหมด หรือตรวจวัดทั้งหมด
5. จะไม่มีการเติม internal standard

ข้อเสียของวิธีนี้ พอจะสรุปได้ดังนี้ คือ

1. ผลการวิเคราะห์ที่ได้ขึ้นโดยตรงกับสภาพไวของดีเทคเตอร์ ทำให้เสียเวลารอจนกว่าดีเทคเตอร์จะเสถียร นอกจากจะทำการ calibbrate อยู่เสมอ ๆ

2. ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับขนาดของสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าไปโดยตรง

3. เครื่องมือควรจะต้องมีการ calibrate บ่อย ๆ

4. ค่าความเที่ยงและความแม่นมีขีดจำกัด ซึ่งขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์ต่าง ๆ ดังได้กล่าวมาแล้ว

External standardization method เหมาะที่จะใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างในภาวะดังต่อไปนี้ คือ

1. เมื่อต้องการหาความเข้มข้นหรือปริมาณของสารซึ่ง internal standardization method ใช้ไม่ได้

2. เมื่อสารตัวอย่างทั้งหมดถูกชะออกมาเพียงบางส่วน และ internal standardization method ใช้ไม่ได้

3. เมื่อใช้ขนาดของสารตัวอย่างและสภาพไวของดีเทคเตอร์มีค่าคงที่

4. เมื่อใช้ gas หรือ liquid sampling values นั่นคือปริมาตรของสารที่ฉีดเข้าไปมีค่าคงที่

3. *Internal Standardization Method*

เป็นเทคนิคที่ใช้หาปริมาณของสารได้ถูกต้องที่สุด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการเลือกใช้ internal standard

หลักการเลือกสารที่จะใช้เป็น internal standard คือ

1. สารนั้นจะต้องมีสมบัติคล้ายกับสารที่จะวิเคราะห์

2. สารนั้นจะต้องถูกชะออกจากคอลัมน์หมด

3. สารนั้นจะต้องให้พีกที่แยกอยู่ต่างหาก โดยพีกจะต้องไม่ซ้ำหรือเหลื่อมทับกับพีกอื่น ๆ และอยู่ใกล้กับพีกที่ต้องการหา

4. สารนั้นจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

วิธีการวิเคราะห์

1. เตรียม internal standard ให้มีปริมาณใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง โดยผสมกับตัวทำละลายที่เหมาะสม

2. เตรียมสารมาตรฐานให้มีปริมาณสารอยู่ใกล้เคียงกับสารตัวอย่างเช่นเดียวกับข้อ 1

3. ผสม internal standard และสารมาตรฐานที่เตรียมไว้จำนวนเท่า ๆ กัน นำส่วนผสมนี้ไปฉีดเข้าเครื่อง GC ปริมาณต่าง ๆ กัน แล้ววัดพื้นที่ของพีกของสารมาตรฐาน และ internal standard หาอัตราส่วนของพื้นที่พีก แล้วนำไปเขียนกราฟกับปริมาณของสารมาตรฐาน

4. ผสม internal standard กับสารตัวอย่างจำนวนเท่า ๆ กัน นำส่วนผสมนี้ไปฉีดเข้าเครื่อง GC หาอัตราส่วนของพื้นที่พีกของสารตัวอย่างกับ internal standard แล้วนำค่าที่ได้ไปอ่านจากกราฟ calibration curve ในข้อ 3. ก็จะหาปริมาณของสารตัวอย่างได้

ตัวอย่าง ในการวิเคราะห์หาปริมาณของ t-butyl alcohol ในสารตัวอย่างซึ่งมีไม่เกิน 10%

เลือกสารที่จะใช้เป็น internal standard คือ isopropanol (pure)

สารมาตรฐานเป็น t-butyl alcohol (pure)

ตัวทำละลายใช้ methanol (pure)

วิธีวิเคราะห์

1. เตรียมสารละลาย internal standard ให้มีความเข้มข้น 10% ใน methanol จำนวน 100 mL

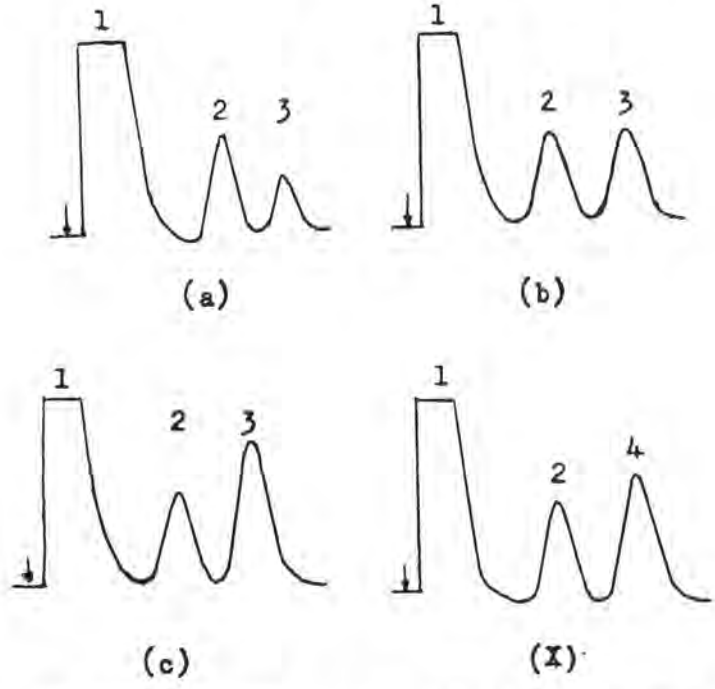
2. เตรียม standard t-butyl alcohol ให้มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน จำนวน 100 mL

สารละลาย a มีความเข้มข้น 5% ใน methanol

สารละลาย b มีความเข้มข้น 10% ใน methanol

สารละลาย c มีความเข้มข้น 15% ใน methanol

3. นำสารละลาย internal standard จากข้อ 1. จำนวน 5 mL ผสมกับสารละลายมาตรฐาน a, b และ c จำนวน 5 mL ตามลำดับ ใช้สารละลายผสม 1 μL ไปฉีดเข้าเครื่อง GC หาพื้นที่พีก



รูปที่ 14.43 แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน a, b และ c และของสารตัวอย่าง X

พีกที่ 1 = พีกของตัวทำละลายเมทานอล

พีกที่ 2 = internal standard (iso-propanol)

พีกที่ 3 = สารมาตรฐาน (t-butyl alcohol)

พีกที่ 4 = สารตัวอย่าง (t-butyl alcohol)

จากโครมาโทแกรมของ iso-propanol กับ t-butyl alcohol ดังแสดงในรูปที่ 14.43 แล้วคำนวณหาอัตราส่วนของพื้นที่พีก คือ

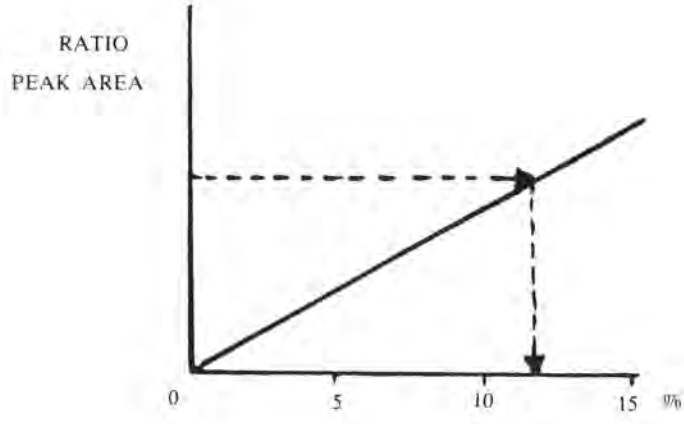
$$\text{อัตราส่วนของพื้นที่พีก} = \frac{\text{พื้นที่พีกของ t-butyl alcohol}}{\text{พื้นที่พีกของ iso-propanol}}$$

เขียนกราฟระหว่างอัตราส่วนของพื้นที่พีกกับความเข้มข้นของสารมาตรฐาน t-butyl alcohol จะได้ calibration curve ดังแสดงในรูปที่ 14.44

4. นำสารละลาย internal standard จากข้อ 1. จำนวน 5 mL มาผสมกับสารละลายตัวอย่าง 5 mL แล้วนำสารละลายผสม 1 μL ไปฉีดเข้าเครื่อง GC ได้โครมาโทแกรม X แล้ววัดอัตราส่วนพื้นที่ของ t-butyl alcohol ต่อ iso-propanol

1 μL ไปฉีดเข้าเครื่อง GC ได้โครมาโทแกรม X แล้ววัดอัตราส่วนพื้นที่ของ t-butyl alcohol ต่อ iso-propanol

5. นำอัตราส่วนที่คำนวณได้ไปอ่านค่า % t-butyl alcohol จาก calibration curve รูปที่ 14.44



รูปที่ 14.44 แสดง calibration curve ของสารมาตรฐาน t-butyl alcohol

*ข้อดี*ของ Internal standardization method พอจะสรุปได้ดังนี้คือ

1. ผลการวิเคราะห์จะถูกต้องดีมาก
2. ผลการวิเคราะห์อาจเป็นได้ทั้งค่าสัมพัทธ์และค่าสัมบูรณ์
3. ค่าที่วิเคราะห์ได้ไม่ขึ้นอยู่กับสภาพไวของดีเทคเตอร์
4. สภาพไวของดีเทคเตอร์อาจจะเปลี่ยนแปลงได้ขณะทำการวิเคราะห์
5. ผลการวิเคราะห์ไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าไปในเครื่อง GC

6. สารตัวอย่างทั้งหมดไม่จำเป็นจะต้องถูกชะออกมาหมด

*ข้อเสีย*ของวิธีนี้คือ

1. สารที่เป็น internal standard จะต้องผสมลงไปในสารตัวอย่างและค่อนข้างหายาก

2. เครื่องมือจะต้องมีการ calibrate

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้เหมาะกับการวิเคราะห์ที่ต้องการผลของความแม่นและเที่ยงมาก ๆ

ในทางปฏิบัติ ขั้นตอนต่าง ๆ ของการทำวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคทาง GC นั้น สรุปได้ดังต่อไปนี้

1. ต้องตรวจสอบเสียก่อนว่าสารที่จะวิเคราะห์เป็นสารประเภทใด เช่น เป็นแอลกอฮอล์ หรือไฮโดรคาร์บอน เอสเทอร์ คีโทน หรือกรดไขมัน เป็นต้น หรือสารตัวอย่างนั้นมีสภาพขั้ว (polarity) อย่างไร เช่น เป็นสารประเภทมีขั้ว (polar) หรือไม่มีขั้ว (non-polar) หรือมีขั้วปานกลาง เป็นต้น

2. สารตัวอย่างนั้นมีจุดเดือด (ของเหลว) หรือมีอุณหภูมิที่จะกลายเป็นไอได้อยู่ในช่วงเท่าใด ถ้าสารตัวอย่างเป็นแก๊สก็สะดวกขึ้น

3. เลือกคอลัมน์ที่จะใช้ให้เหมาะสมตามข้อ 1. และข้อ 2.

4. เลือกดีเทคเตอร์ให้เหมาะสมกับสารที่จะวิเคราะห์และวัดภาวะให้เหมาะสม

5. นำคอลัมน์ไปติดตั้งในเครื่อง GC ให้ถูกตำแหน่ง

6. เปิดเครื่อง GC แล้วตั้งพารามิเตอร์ต่าง ๆ ให้เหมาะสม เช่น อัตราการไหลของแก๊สพา อุณหภูมิของตู้อบหรือคอลัมน์ อุณหภูมิของดีเทคเตอร์, injection port และพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่จะใช้ในการประมวลผล เป็นต้น

7. เลือกเทคนิคที่จะต้องใช้ทำการวิเคราะห์ คือจะใช้วิเคราะห์แบบ isothermal หรือใช้ temperature program หรือ multi-stage temperature program ซึ่งทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง และที่สำคัญที่ต้องระวังคือ จะต้องไม่ใช้อุณหภูมิของคอลัมน์สูงกว่าที่กำหนดไว้

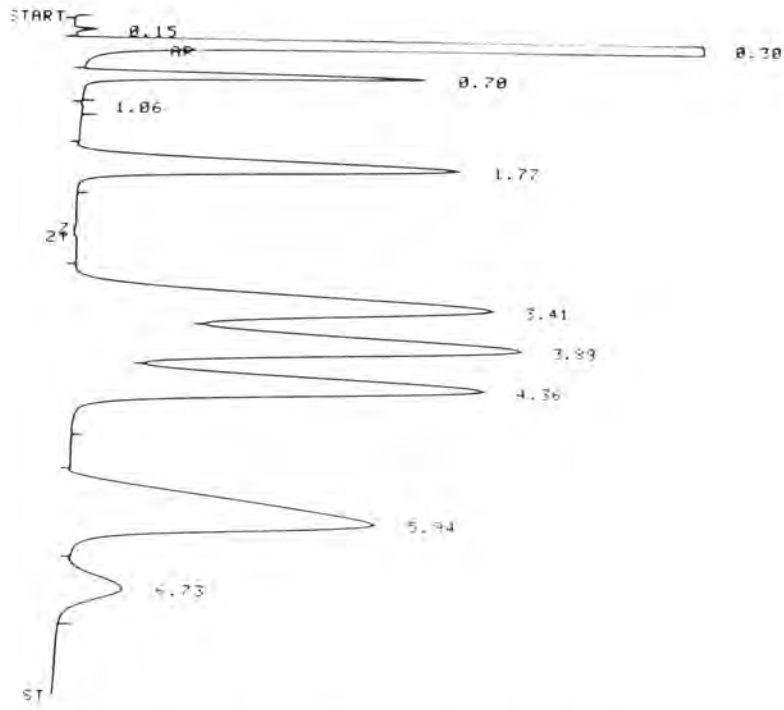
8. เลือกโปรแกรมที่จะใช้ในการประมวลผล

9. เมื่อจัดเครื่อง GC และพารามิเตอร์ต่าง ๆ ตามที่ต้องการแล้ว จึงเริ่มทำการวิเคราะห์ได้ และเมื่อพารามิเตอร์บางค่าไม่เหมาะสม ก็สามารถที่จะเปลี่ยนแปลงได้ในภายหลัง

ในปัจจุบันเครื่อง GC สมัยใหม่ที่ต่อกับคอมพิวเตอร์สามารถจะใช้ควบคุมเครื่องและตัวพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้ เช่น อุณหภูมิของคอลัมน์และดีเทคเตอร์ อัตราการไหล เวลาที่ใช้ในการฉีดสารตัวอย่าง เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถทำการวิเคราะห์แบบอัตโนมัติได้อีกด้วย โดยต่อเข้ากับเครื่อง autosampler เมื่อการวิเคราะห์แต่ละครั้งสิ้นสุดลง ภาวะต่าง ๆ จะกลับมายังจุดเริ่มต้นใหม่ และจะฉีดสารตัวอย่างต่อไป ข้อมูลต่าง ๆ จะถูกพิมพ์ออกมาเป็นโครมาโทแกรม ตามรูปที่ 14.45 เป็นต้น

เครื่อง GC สามารถใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างชนิดต่าง ๆ ได้มากมาย เช่น

1. วิเคราะห์แก๊ส เช่น แก๊สธรรมชาติ, สารเจือปนในแก๊สต่าง ๆ (impurity gases) เป็นต้น




```
HP RUN #    2          MAP/28376          TIME 23:51:05
ID:10-12-43            BOTTLE 19
ISTD

   RT       EXP RT          AREA        CAL #      AMT

  0.70        0.70          79380            2   10.069
  1.77        1.76         195400            3   24.936
  3.41        3.40         188100            4   24.555
  3.88        3.87         195400            5   24.859
  4.36        4.35         167800            6   19.927
  5.94        5.93         195400       IS  1
  6.73        6.73          31880            7    4.106

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0       ISTD AMT: 1.8400 E+ 1
SAMPLE AMT: 7.4250 E+ 1


TEMP1     250    50    50
TIME1       0.00
RATE        4.60
TEMP2     250    90
TIME2      10.00
INJ TEMP  250   200   200
TCD TEMP  300   250   250

CHT SPD     2.00
ZERO       10.0
ATTN 2↑     8
TCD SGNL   +8
SLP SENS    0.00    0.09
AREA REJ    10000000
FLOW  A    21.0    20.8
FLOW  B    21.0    20.7

 0.40 AREA REJ            200
 2.50 ZERO          10.0
 2.60 ATTN 2↑        7
 3.00 STOP
```

รูปที่ 14.45 แสดงลักษณะของโครมาโทแกรมที่ได้จากเครื่องบันทึกข้อมูลสมัยใหม่ของเครื่องโครมาโทกราฟ

2. วิเคราะห์สารพวกไฮโดรคาร์บอน เช่น พวกพาราฟิน, พวกอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น

3. วิเคราะห์พวก essential oil เช่น พวกน้ำมันต่าง ๆ ที่ได้จากการสกัดพืชพวกน้ำหอม ต่าง ๆ เป็นต้น

4. วิเคราะห์พวก biomedical เช่น bile acids, กรดไขมัน พวก fatty acid esters sugars เป็นต้น

5. วิเคราะห์พวกสารประกอบไนโทรเจน เช่น พวกอะมีน, พวกไนไทรน์ เป็นต้น

6. วิเคราะห์พวก Okygenated compounds เช่น กรด แอลกอฮอล์ ไกลคอล คีโทน เป็นต้น

7. วิเคราะห์พวกยาฆ่าแมลง ยาปราบศัตรูพืช เป็นต้น

8. วิเคราะห์พวกสารประกอบของซัลเฟอร์ต่าง ๆ เช่น H_2S, SO_2 เป็นต้น

9. วิเคราะห์อากาศและสิ่งแวดล้อม เช่น CO, NO_2, SO_2 และมลพิษอื่น ๆ

10. วิเคราะห์สารพิษต่าง ๆ ทั้งในน้ำและอื่น ๆ

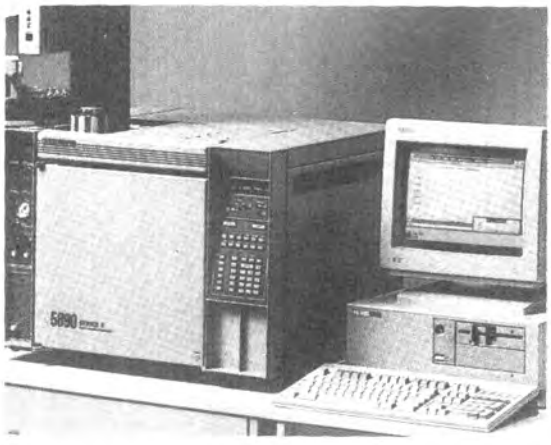
11. วิเคราะห์สารบางชนิดในดิน เป็นต้น

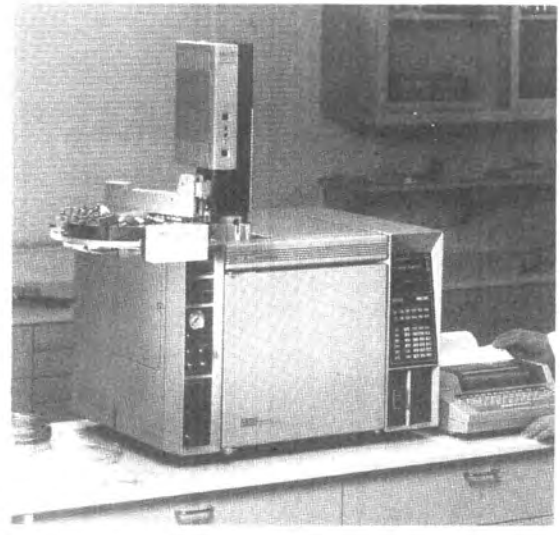
12. วิเคราะห์สารต่าง ๆ ในอาหาร เป็นต้น

ต่อไปนี้เป็นเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ได้รับความนิยมใช้กันทั่วไปในงานวิเคราะห์งานวิจัย ตลอดจนการเรียนการสอนในระดับสูงของห้องปฏิบัติการทั้งหลาย

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ผลิตโดยบริษัท Hewlett Packard

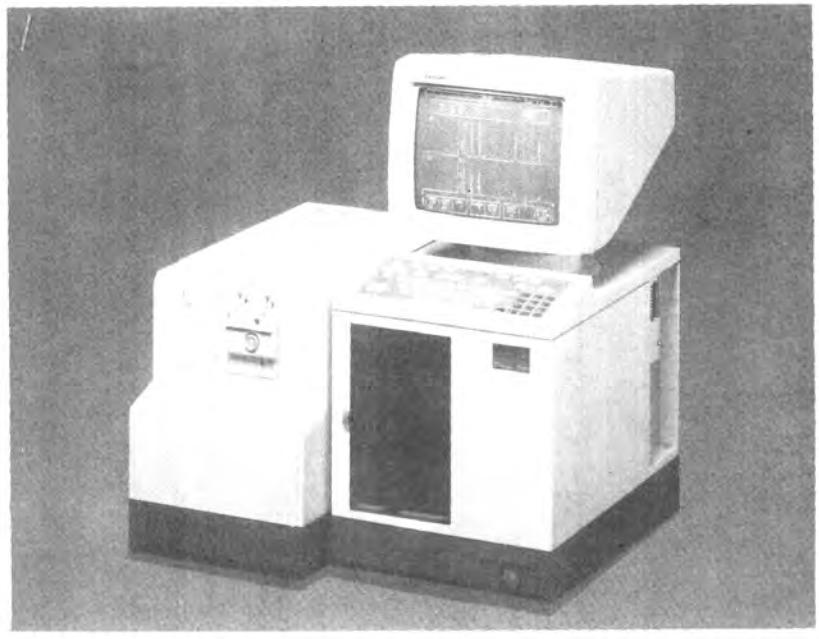
เครื่อง Gas Chromatograph, model HP 5890 series II สามารถใช้ได้กับคอลัมน์รุ่นใหม่ที่ฉีดสารเข้าโดยตรง โดยมีการโปรแกรมความดันและใช้ที่อุณหภูมิสูงถึง 450°C ได้



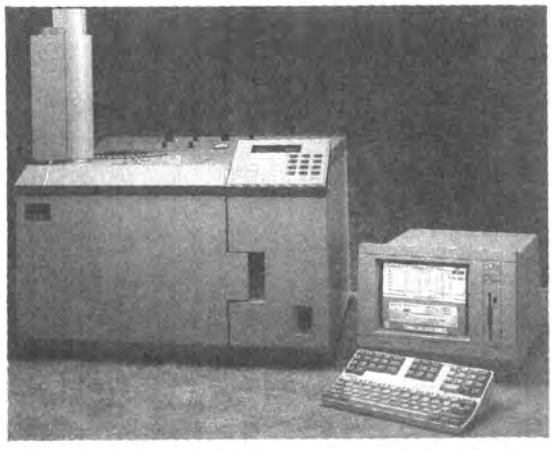


เครื่อง Gas Chromatograph HP 5890 series II ต่อเข้ากับ automatic sampler และคอมพิวเตอร์ (HP 3365 Chem Station) หรืออาจต่อเข้ากับ Integrator เพื่อบันทึกและประมวลข้อมูล

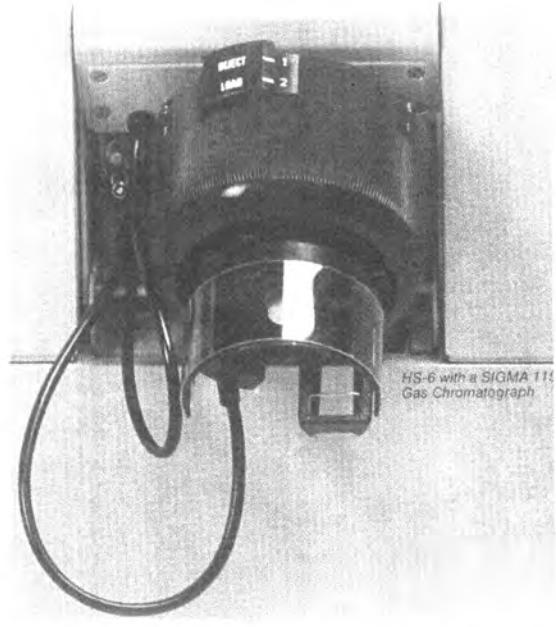
เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer



เครื่อง Gas Chromatograph, model 8700 เป็นเครื่อง G.C. ที่เหมาะจะใช้สำหรับงานวิจัย มี 2 channel สามารถใช้โครมาโทแกรมเปรียบเทียบกันได้ และมีคอมพิวเตอร์สำหรับการควบคุมการทำงานของเครื่องและประมวลผลการวิเคราะห์ มีดีเทคเตอร์ให้เลือกหลายชนิดด้วย และสามารถติดตั้ง Head space หรือ autosampler ได้

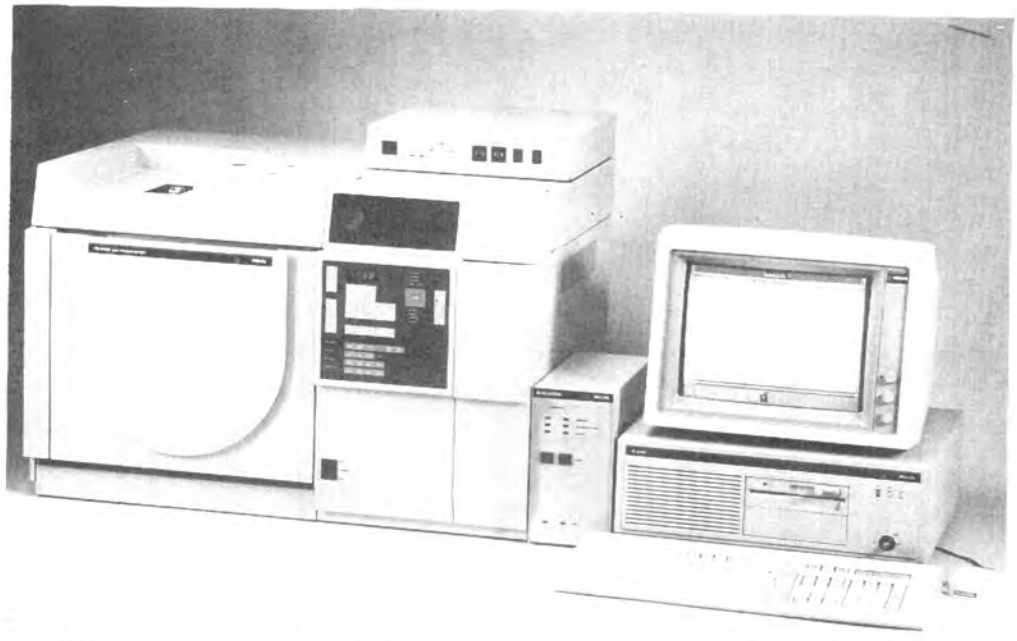


เครื่อง GC, model 2600 ติดตั้ง autosampler เมื่อทำการวิเคราะห์โดยใช้ระบบ automatic

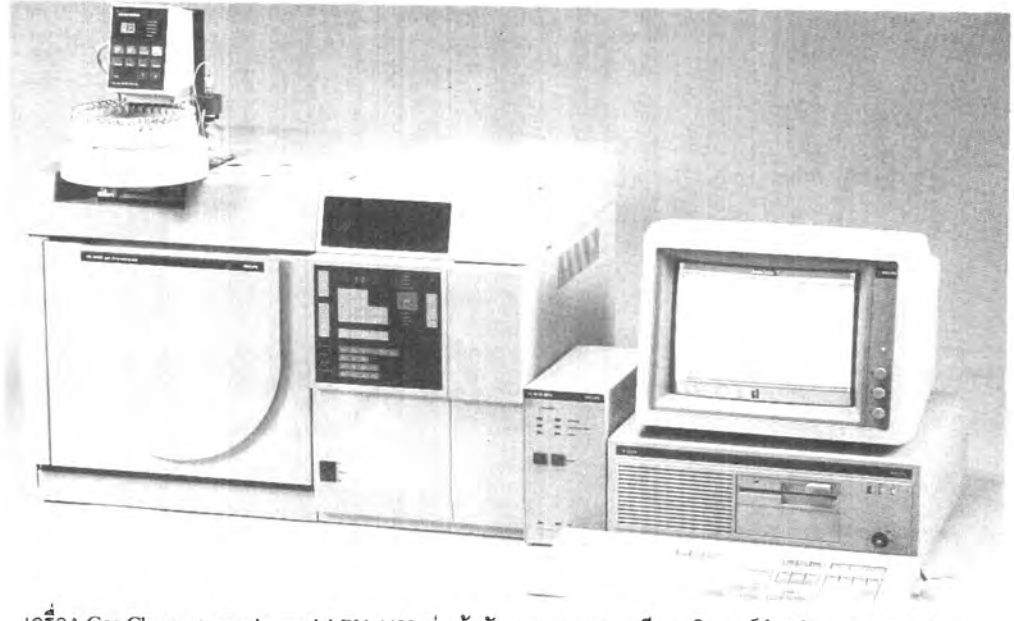


เครื่อง GC ที่ติดตั้งอุปกรณ์ Head space sampler, model HS-6

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ผลิตโดยบริษัทฟิลิปส์ (Philips)



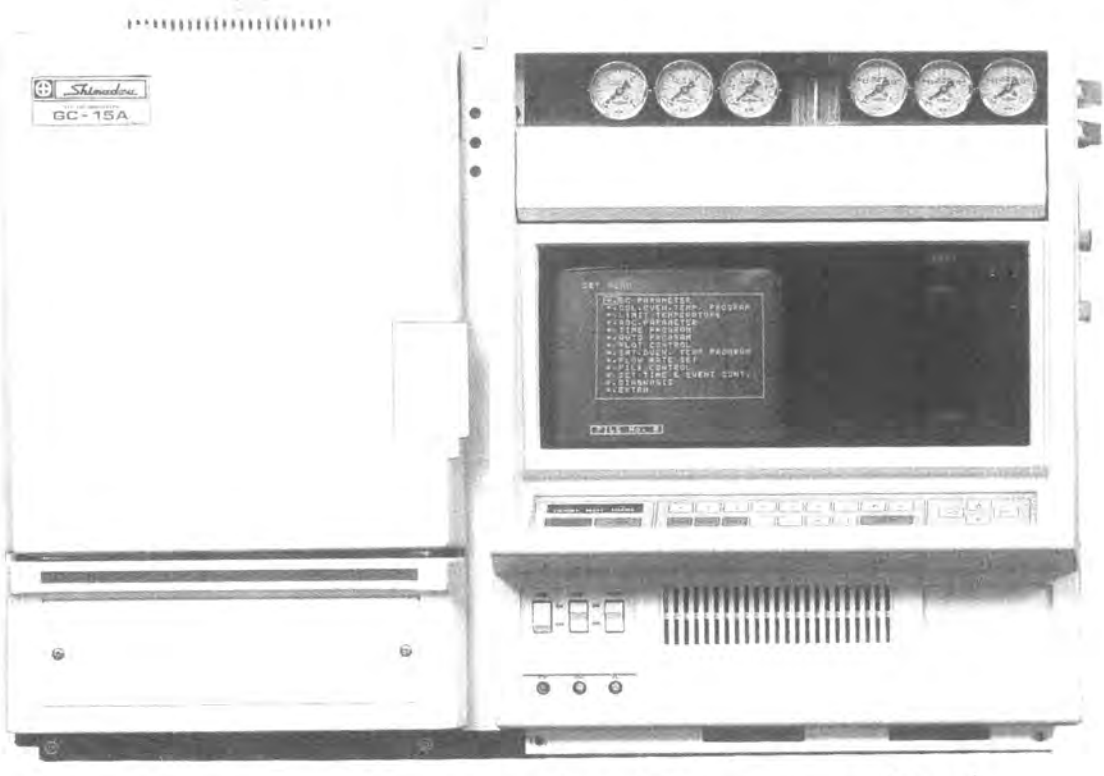
เครื่อง Gas Chromatograph, model PU 4400 สามารถเลือกชนิดของดีเทคเตอร์ต่าง ๆ ได้ เลือก injector และชนิดของคอลัมน์ได้ตามต้องการ มีคอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมการทำงานของเครื่องและประมวลผลการวิเคราะห์



เครื่อง Gas Chromatograph, model PU 4400 ต่อเข้ากับ autosampler มีคอมพิวเตอร์สำหรับควบคุมการทำงานของเครื่องและประมวลผลการวิเคราะห์

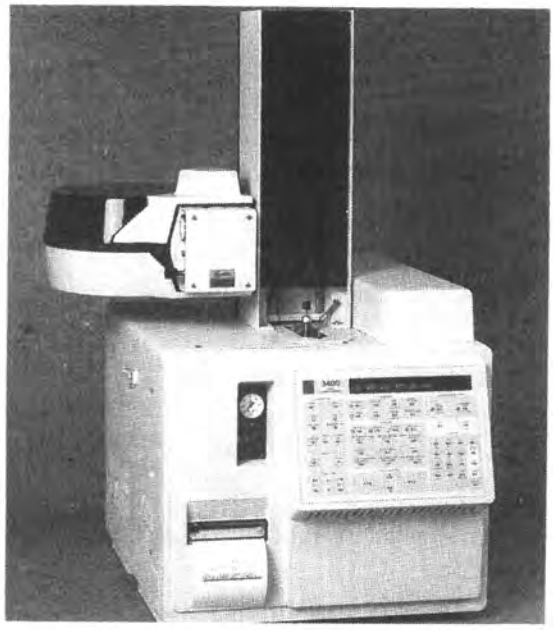
เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ผลิตขึ้นโดยบริษัท Shimadzu Corporation

เครื่อง Gas Chromatograph, model GC-14A เป็นเครื่องออกแบบเพื่อการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง เที่ยง และใช้กับ Capillary column เพราะมี Oven ใหญ่ต่อเข้ากับคอมพิวเตอร์เพื่อควบคุมการประมวลผล และสามารถต่อเข้ากับ autosampler หรือ automated head space injection system ก็ได้

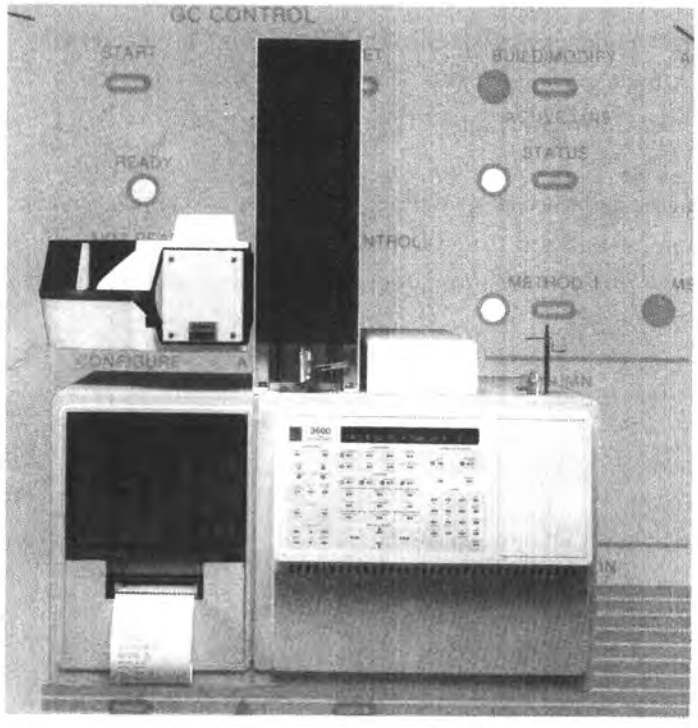


เครื่อง GAS Chromatograph, model GC-15A ซึ่งเป็นเครื่องที่ควบคุมและประมวลผลได้ด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ทำให้ง่ายและสะดวกขึ้น

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (GC) ผลิตโดยบริษัท Varian



เครื่อง Gas Chromatograph, model Varian's 3400 ใช้ Inboard Data Handling และสามารถเลือกดีเทคเตอร์ต่าง ๆ ได้ คอลัมน์มีให้เลือกทั้ง capillary, megabore และ packed columns



เครื่อง Gas Chromatograph, model 3600 เป็นเครื่องที่ออกแบบสำหรับ automation และเหมาะสำหรับห้องปฏิบัติการวิจัย ซึ่งควบคุม autosamplers และ injection techniques ด้วย microprocessor key board สำหรับ data handling ใช้ง่าย คอลัมน์สามารถติดตั้งได้ถึง 6 อัน

บรรณานุกรม

1. Robert L. Grob. "Modern Practice of Gas Chromatography" 2nd Edition. John Wiley & Sons, N.Y. Singapore, 1985.
2. H.M. McNair and E.J. Bonelli. "Basic Gas Chromatography" 5th Edition Varian Aerograph. 2700 Mitchell Drive Walnut Creek, California, 1969.
3. G.D. Christian and J.E. O' Reilly. "Instrumental Analysis" 2nd Edition, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1986.
4. R.D. Braun. "Introduction to Instrumental Analysis" McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1987.
5. D.A. Skoog. "Principles of Instrumental Analysis" 3rd Edition, Saunders College Publishing, 1985.
6. N.S. Chapman. "An Introduction to Gas Chromatography" Published by Pye Unicam Ltd. York Street, Cambridge. England.
7. Bangkok G.C, Seminar. Packard Instrument B.V. Delft, Netherlands, 1986, in Cooperation with Sithiporn Associates Co. Ltd.
8. Martin Bonney. "Applications of Gas Chromatography Seminar" Varian Pty Ltd. in Cooperation with Thai Unique Co. Ltd., 1984.
9. Bruno Kolb. "Applied Headspace Gas Chromatography" Perkin-Elmer, Bodenseewerk, Heyden & Son Ltd., 1982.
10. Brian Thompson. "Fundamentals of Gas Analysis by Gas Chromatography" Varian Associates, Inc., Palo Alto, California, 1977.
11. John Willett. "Gas Chromatography" Published on behalf of ACOL, London, John Willey & Sons, 1988.
12. Rosemary Buffington and Michael K. Wilson. "Detectors for Gas Chromatography – A Practical Primer" Hewlett-Packard Co. Avondale, PA., 1987.
13. จำนงค์ หัยกิจโกศล "Basic Gas Chromatography" บริษัทไทยยูนิคจำกัด ครั้งที่ 1, 2524

ภาคผนวก I

หน่วย (Units) สัญลักษณ์ (Symbols) และอุปสรรค (Prefixes)

SI Units หน่วยที่ใช้ในทางวิทยาศาสตร์นั้นได้มีการพยายามที่จะใช้ให้เป็นสากลนิยม (International System of Units = SI Units) เพื่อลดความหลากหลายและสะดวกขึ้น จึงใคร่ขอแสดงไว้ ณ ที่นี้ด้วย

SI Units

ปริมาณ	ชื่อ		สัญลักษณ์
ความยาว	เมตร	meter	m
มวล	กิโลกรัม	kilogram	kg
เวลา	วินาที	second	s
กระแสไฟฟ้า	แอมแปร์	ampere	A
อุณหภูมิ (อุณหพลวัต)	เคลวิน	kelvin	K
ความเข้ม (การเปล่งแสง)	แคนเดลา	candela	cd
ปริมาณสาร	โมล	mole	mol
มุมระนาบ (plane angle)	เรเดียน	radian	rad
มุมตัน (solid angle)	สเตเรเดียน	steradian	sr

หน่วยอื่น ๆ ที่ใช้ร่วมกับ SI

ปริมาณ	ชื่อ		สัญลักษณ์	ค่าใน SI Units
เวลา	นาที	minute	min	1 min = 60 s
	ชั่วโมง	hour	h	1 h = 3600 s
	วัน	day	d	1 d = 86400 s
ปริมาตร	ลิตร	liter	L	1 L = 1 dm^3
				= 10^{-3} m^3

หน่วยเอสไออนุพัทธ์ (SI Derived Units)

ปริมาณ	ชื่อ		สัญลักษณ์	หน่วย
ความถี่	เฮิรตซ์	hertz	Hz	s^{-1}
แรง	นิวตัน	newton	N	$kg.ms^{-2}$, $10^{-5}n$ = 1 dyne
ความดัน	พาสคัล	pascal	Pa	$kgm^{-1}s^{-2}$, $10^{5}Pa$ = 1 bar Nm^{-2}
กำลัง (radiant flux)	วัตต์	watt	W	$kgm^{2}s^{-3} = Js^{-1}$
ปริมาณไฟฟ้า	คูลอมบ์	coulomb	C	As
ศักย์ไฟฟ้า	โวลต์	volt	V	$kg.m^{2}s^{-3}A^{-1} = JC^{-1}$
ความต่างศักย์				
ความต้านทาน	โอห์ม	ohm	Ω	$kgm^{2}s^{-3}A^{-2} = VA^{-1}$
ความจุไฟฟ้า	ฟารัด	farad	F	$A^{2}S^{4}kg^{-1}m^{-2}$
ความนำไฟฟ้า	ซีเมน	siemen	S	$kg^{-1}m^{-2}s^{3}A^{2} = \Omega^{-1}$
พลังงาน, งาน	จูล	joule	J	$kg\ m^{2}s^{-2}$ = V.C.
ฟลักซ์แม่เหล็ก	เวเบอร์	weber	Wb	$kg\ m^{2}s^{-2}A^{-1}$ = V.s.
ความเหนี่ยวนำ	เฮนรี	henry	H	$kg\ m^{2}s^{-2}A^{-2} = Wb.A^{-1}$
ความหนาแน่น	เทสลา	tesla	T	$kg.s^{-2}A^{-1} = Wb.m^{-2}$
ฟลักซ์แม่เหล็ก	ลูเมน	lumen	lm	($10^{-4}T$ = 1 gauss)
ฟลักซ์เปล่งแสง	ลักซ์	Lux	lx	cd.sr.
ความสว่าง	เบกเคอเรล	becquerel	bq	$cd.sr.m^{-2}$
กัมมันตภาพรังสี				

a 101,325 Pa = 1 atm. = 760 mm. Hg
133.322 Pa = 1 torr = 1 mm. Hg

b 3.6×10^{6} J = 1 kilowatt-hour (kWh)
1055.056 J = 1 BTU
4.184 J = 1 cal

อุปสรรคที่ใช้ขยายหน่วย

คำอุปสรรค	สัญลักษณ์	ตัวคูณ			
exa เอกซะ	E	10^{18}	centi เซนติ	c	10^{-2}
peta เพตะ	P	10^{15}	milli มิลลิ	m	10^{-3}
tera เทระ	T	10^{12}	micro ไมโคร	μ	10^{-6}
giga จิกะ	G	10^{9}	nano นาโน	n	10^{-9}
mega เมกะ	M	10^{6}	pico พิโก	p	10^{-12}
kilo กิโล	k	10^{3}	femto เฟมโต	f	10^{-15}
hecto เฮกโต	h	10^{2}	atto อัตโต	a	10^{-18}
deka เดคะ	da	10	flato ฟลาโต	∅	10^{-21}
deci เดซิ	d	10^{-1}			

หน่วยที่ใช้กันโดยทั่วไป ยกเว้น SI Units

ปริมาณ	ชื่อ	สัญลักษณ์	หน่วย	
ความเข้มข้น	โมแลล	molal	m	mol/kg
	โมลาร์	molar	M	mol/L
ความนำไฟฟ้า	โมห์	mho	mho	Ω^{-1}
ความหนาแน่น	กรัม/ ลบ.ซม.	g/cm^3	g/cm^3	g/cm^3 (g/mL)
พลังงาน	อิเล็กตรอน-โวลต์	electron-volt	eV	eV (keV, MeV)
ความยาว	อังสตรอม	angstrom	A°	10^{-10} m.
มุมระนาบ	องศา	degree	°	$2\pi/360$ rad
ความดัน	บรรยากาศ	atmosphere	atm	101,325 Pa
	บาร์	bar	bar	10^5 Pa
	ทอร์	torr	torr	133.322 Pa
	มม. ของปรอท	mm Hg	mm.Hg	1 torr, 1/760 atm.
กัมมันตภาพรังสี (radioactivity)	การแตกสลาย/ วินาที		dps	dps
อุณหภูมิ	องศาเซลเซียส	degree celcius	°C	
ปริมาตร	ลิตร	liter	L	
	มิลลิลิตร	milliliter	mL	
	ไมโครลิตร	microliter	μL	

ภาคผนวก II

ค่าคงที่ที่สำคัญและพบเสมอ ๆ

ปริมาณ	สัญลักษณ์	ค่า	หน่วย	
			SI	cgs
ความเร็วแสง	c	2.9979250	10^{8} m.s^{-1}	10^{10} em.s^{-1}
ประจุอิเล็กตรอน	e	1.6021917	10^{-19} C	10^{-20} emu
		4.803250		10^{-10} esu
Plank's Constant	h	6.626196	10^{-34} J.s	10^{-27} erg.s
	$\hbar = \frac{\pi h}{2}$	1.0545919	10^{-34} J.s	10^{-27} erg.s
อิเล็กตรอน-โวลท์	eV	1.60210	10^{-19} J.	10^{-12} erg.
		3.827	—	10^{-20} cal
Avogadro's no.	N	6.022169	10^{26} k mol^{-1}	10^{23} mol^{-1}
หน่วยมวลอะตอม	amu	1.660531	10^{-27} kg	10^{-24}
มวลโปรตอน	M_p	1.672614	10^{-27} kg	10^{-24} g
	M_p^*	1.0072766	amu	amu
มวลอิเล็กตรอน	m_e	9.109558	10^{-31} kg	10^{-28} g
	m_e^*	5.485930	10^{-4} amu	10^{-4} amu
มวลนิวตรอน	M_n	1.674920	10^{-27} kg	10^{-24} g
	M_n^*	1.008665	amu	amu
Faraday Constant	F	9.648670	10^{7} C.k mol^{-1}	10^{3} esu.mol^{-1}
		2.892599		10^{14} esu.mol^{-1}
Gas Constant	R	1.9872		cal.K^{-1}.mol^{-1}
		8.3143	J.K^{-1} mol^{-1}	10^{7} erg.K^{-1} mol^{-1}
		8.2054		10^{-2} l.atm.K^{-1} mol^{-1}
Boltzmann Constant	k	1.380622	10^{-23} J.K^{-1}	10^{-16} erg.K^{-1}

ผู้มีอุปการคุณ

ตำราเล่มนี้สำเร็จลงได้ด้วยดีและสมบูรณ์ทั้งทางด้านวิชาการและเครื่องมือวิทยาศาสตร์ต่าง ๆ เพราะได้รับความร่วมมือสนับสนุนและด้วยความอนุเคราะห์นานาประการจากบริษัทและห้างหุ้นส่วนจำกัดต่าง ๆ ที่เป็นผู้แทนจำหน่ายเครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีที่ทันสมัยและมีชื่อเสียงระดับนานาชาติของต่างประเทศทั่วโลก ดังต่อไปนี้

1. **บริษัทเบคไทย กรุงเทพอุปกรณ์เคมีภัณฑ์ จำกัด** เลขที่ 1017–1019 ถนนพหลโยธิน กรุงเทพฯ 10400 โทร. 271-4533, 279-0094, 279-2903

2. **บริษัทไทยยูนีค จำกัด** เลขที่ 80-82 ถนนประชาธิปไตย กรุงเทพฯ 10200 โทร. 282-9749, 280-1787

3. **บริษัทสหวิริยา–เพียวชายน์ จำกัด** เลขที่ 299/346–350 ถนนแจ้งวัฒนะ เขตดอนเมือง กรุงเทพฯ 10900 โทร. 574-4060, 574-4085, 574-3942, 574-3904, 573-1865, 573-6782 Fax. 573-7619

4. **บริษัทสิทธิพร แอสโซซิเอส จำกัด** เลขที่ 101 ราชวิถี–นครไชยศรี บางบำรุ กรุงเทพฯ 10700 โทร. 433-8331, 433-8076, 433-8083

5. **บริษัทไฟฟ้าฟิลิปส์แห่งประเทศไทย จำกัด** ฝ่ายวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม เลขที่ 283 ถนนสีลม กรุงเทพฯ 10500 โทร. 233-6330–9, 233-7000

6. **บริษัทเบอร์ลียุคเกอร์ จำกัด** เลขที่ 542/1 ถนนเพลินจิต กรุงเทพฯ 10000 โทร. 252-4071, 251-8866

7. **บริษัท เอส ไอ อี ซัพพลายแอนด์เซอร์วิส** เลขที่ 138/1 ถนนเพชรบุรี กรุงเทพฯ โทร. 215-9674–5

8. **บริษัทไซทรอนิค จำกัด** เลขที่ 410/65–66 ถนนรัชดาภิเษก ห้วยขวาง กรุงเทพฯ 10310 โทร. 279-8314, 279-4725

9. **บริษัท ฮิวเลต แพคคาร์ด ประเทศไทย (Hewlett-Packard, Thailand) จำกัด** ชั้นที่ 11 ตึกแปซิฟิก เพลส เลขที่ 140 ถนนสุขุมวิท กรุงเทพ 10110 โทร. 254-6720

10. **บริษัทเทคนิกัล อีควิ๊ปเม้นต์ จำกัด** เลขที่ 100-100/1 ถนนพระอาทิตย์ กรุงเทพฯ โทร. 280-3565–70

11. **บริษัทพาราวินเซอร์ จำกัด** ตึกอื้อจือเหลียง เลขที่ 968 ถนนพระราม 4 กรุงเทพฯ 10500 โทร. 235-8244, 234-5021–9

คณะผู้เขียนตำราเล่มนี้ใคร่ขอขอบพระคุณอย่างยิ่งไว้ ณ ที่นี้ด้วย

รศ. แม้น อมรสิทธิ์

ผศ.ดร. อมร เพชรสม

ห้างหุ้นส่วนจำกัด
โรงพิมพ์ ชวนพิมพ์ โทร. 2810541, 2813180
2813181, 2822114
469 ถนนพระสุเมรุ แขวงบวรนิเวศน์ เขตพระนคร กรุงเทพฯ 10200
นายชวน ศรสงคราม ผู้พิมพ์ผู้โฆษณา พ.ศ. 2534

500.00 บาท