

แก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับการควบคุมคุณภาพแก๊สโซฮอล์

Gas Chromatography for Quality Control of Gasohol

วราวุธ ตียพงศ์พัฒนา*, ภาวดี วิจิตรจันทร์, ธัญลักษณ์ สุวรรณชนะ และนภาพร ย้งวิเศษ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ดวงใจ นาคะปรีชา และประพิน วิลารัตน์

ภาควิชาเคมี และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

แขวงพญาไท เขตราชเทวี กรุงเทพมหานคร 10400

Warawut Tiyapongpatana*, Pawadee Wijitjan, Thanyalak Suwanchana

and Napaporn Youngvises

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Klong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Duangjai Nacapricha and Prapin Wilairat

Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science,

Mahidol University, Phayathai, Ratchathewi, Bangkok 10400

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC) ที่มีการตรวจวัดแบบเฟลมไอออไนเซชัน (flame ionization detection, FID) แบบใหม่ที่เหมาะสมสำหรับการควบคุมคุณภาพของแก๊สโซฮอล์โดยการวัดปริมาณเอทานอลภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม พบว่าเมื่อใช้คอลัมน์ชนิดโพลีเอทิลีนไกลคอล (30 เมตร x 0.32 มิลลิเมตร x 0.25 ไมโครเมตร) และใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ให้ค่าความเป็นเส้นตรง ความเที่ยง และความแม่นยำที่น่าพอใจ โดยอัตราส่วนของพื้นที่ระหว่างเอทานอลกับสารมาตรฐานภายใน มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกับความเข้มข้นของเอทานอล ในช่วงร้อยละ 1-100 โดยปริมาตร ได้ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงมากกว่า 0.9997 วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ มีความเที่ยงสูง โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวนต่ำกว่าร้อยละ 3.1 ($n=10$) และมีค่าร้อยละการกลับคืนในช่วง 99-101 ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้เท่ากับร้อยละ 0.3 โดยปริมาตร วิธีที่เสนอสามารถประยุกต์ใช้วิเคราะห์หาปริมาณ เอทานอลในแก๊สโซฮอล์ทั้งชนิด E10, E20 และ E85 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีมาตรฐาน พบว่าวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีที่พัฒนาขึ้นมีความง่ายกว่า สะดวกกว่า และมีราคาถูกกว่าวิธีมาตรฐาน

คำสำคัญ : แก๊สโครมาโทกราฟี, แก๊สโซฮอล์, เอทานอล, การควบคุมคุณภาพ

Abstract

This work presents the development of a new gas chromatographic (GC) separation with flame ionization detection (FID) suitable for quality control of gasohol by measuring ethanol content. Under optimal conditions, the use of conventional polyethylene glycol column (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m) with helium gas as a carrier gas was achieved the satisfactory validation of data for linearity, precision and accuracy. The calibration curve was obtained for a plot between the area ratio with internal standard and the concentration of ethanol, ranging from 1-100 % vol. The regression coefficient was higher than 0.9997. The method gave satisfactory high precision with % RSD was lower than 3.1 (n=10) and the recoveries were in the range of 99-101. The limit of detection was 0.3 % vol. The proposed method can be effectively applied to the quantitation of ethanol in gasohol E10, E20 and E85. Compared to the standard GC methods, the developed GC method is simpler and more robust and more cost effective than the standard methods.

Key words: gas chromatography, gasohol, ethanol, quality control

1. บทนำ

ในปัจจุบัน ราคาน้ำมันปิโตรเลียมในตลาดโลกขยับตัวสูงขึ้นอย่างมากและไม่มีทีท่าจะลดลง รัฐบาลไทยจึงมีนโยบายส่งเสริมให้ประชาชนหันมาประหยัดพลังงาน รวมทั้งการใช้พลังงานทางเลือกหรือพลังงานทดแทนจากธรรมชาติเพื่อลดการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมจากต่างประเทศ ซึ่งหนึ่งในทางเลือกที่รัฐบาลให้การสนับสนุนผู้ใช้รถยนต์ประเภทน้ำมันเบนซิน คือ แก๊สโซฮอล์

“แก๊สโซฮอล์” คือ น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการผสมน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับเอทานอลในสัดส่วนต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่น การผสมน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับเอทานอลในสัดส่วน 90 ต่อ 10 โดยปริมาตร จะเรียกน้ำมันเชื้อเพลิงนี้ว่า “แก๊สโซฮอล์ E10” ซึ่ง E หมายถึง เอทานอล (ethanol) และ 10 คือ ร้อยละโดยปริมาตรของเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ [1] โดยในปัจจุบัน ประเทศไทยมีแก๊สโซฮอล์หลายชนิด

จำหน่ายในสถานีบริการน้ำมันทั่วประเทศ ได้แก่ แก๊สโซฮอล์ E10 ออกเทน 91, แก๊สโซฮอล์ E10 ออกเทน 95, แก๊สโซฮอล์ E20 และแก๊สโซฮอล์ E85 เป็นต้น

นอกจากแก๊สโซฮอล์จะมีคุณสมบัติการใช้งานเทียบเท่าน้ำมันเบนซินทั่วไป และมีราคาถูกกว่าแล้ว ออกซิเจนที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในเอทานอล จะช่วยให้การเผาไหม้ภายในห้องเครื่องสมบูรณ์ขึ้นอีก ช่วยลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่จะปล่อยออกมาจากท่อไอเสีย และยังช่วยลดปัญหาฝุ่นละอองจากท่อไอเสีย จากข้อดีต่าง ๆ ของแก๊สโซฮอล์ ทำให้แก๊สโซฮอล์จึงเป็นที่นิยมในเกือบทุกๆ ประเทศ เช่น อเมริกา แคนาดา บราซิล เคนยา ปารากวัย สเปน สวีเดน ออสเตรเลีย และจีน รวมถึงประเทศไทย โดยเฉพาะที่ประเทศบราซิลที่มีการเริ่มใช้แก๊สโซฮอล์ก่อนประเทศอื่น ๆ ซึ่งในปัจจุบันมีการพัฒนาการใช้แก๊สโซฮอล์ชนิด E100 แล้ว [2]

จากความนิยมในการใช้แก๊สโซฮอล์ที่นับวัน

จะเพิ่มขึ้น และเอทานอลที่ใช้ผสมเพื่อผลิตแก๊สโซฮอล์จะเป็นสารที่ระเหยง่าย เอทานอลยังทำหน้าที่เป็นตัวเพิ่มค่าออกเทนแทน เอ็มทีบีอี (methyl tert-butyl ether, MTBE) ในน้ำมันเบนซินได้อีกด้วย ดังนั้นเพื่อเป็นการควบคุมมาตรฐานในการผลิตและการควบคุมคุณภาพของแก๊สโซฮอล์ที่ร่อนจำหน่ายในสถานีบริการน้ำมัน กรมธุรกิจพลังงานจึงได้กำหนดลักษณะและคุณภาพแก๊สโซฮอล์ขึ้น [1] โดยควบคุมปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ชนิดต่างๆ ดังนี้ แก๊สโซฮอล์ E10 ต้องมีเอทานอลไม่ต่ำกว่าร้อยละ 9 แต่ไม่สูงกว่าร้อยละ 10 โดยปริมาตร แก๊สโซฮอล์ E20 ต้องมีเอทานอลไม่ต่ำกว่าร้อยละ 19 แต่ไม่สูงกว่าร้อยละ 20 โดยปริมาตร และแก๊สโซฮอล์ E85 ต้องมีเอทานอลไม่ต่ำกว่าร้อยละ 75 โดยกรมธุรกิจพลังงานได้กำหนดวิธีมาตรฐานเพื่อใช้หาปริมาณเอทานอล คือวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี แต่ได้แบ่งออกเป็น 2 วิธี คือสำหรับแก๊สโซฮอล์ E10 และ E20 ให้ใช้วิธี ASTM D 4815 [3] ส่วนแก๊สโซฮอล์ E85 ต้องใช้วิธี ASTM D 5501 [4]

วิธีมาตรฐาน ASTM D 4815 เป็นวิธีวิเคราะห์เอทานอลโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีการออกแบบเป็นพิเศษ ซึ่งใช้คอลัมน์สองคอลัมน์ที่มีความยาวต่างกันต่อเรียงกัน โดยในคอลัมน์แรกนั้นจะเป็นคอลัมน์ชนิดที่มีหัว ซึ่งจะเป็นการแยกโดยใช้ความยาวหัวเป็นหลักและจะให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบาออกมา ก่อน จากนั้นเมื่อผ่านเข้าคอลัมน์ที่สองที่เป็นคอลัมน์ที่ไม่มีหัวจะเป็นการแยกโดยอาศัยจุดเดือดของสาร ในการตรวจวัดสามารถใช้เครื่องตรวจวัดที่ชนิดฟเลมไอออไนเซชัน (flame ionization detector, FID) หรือเทอร์มอลคอนดักติวิตี (thermal conductivity detector, TCD) ก็ได้ [3] สำหรับวิธีมาตรฐาน ASTM D 5501 เป็นวิธีที่

ใช้หาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ E85 โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีการตรวจวัดแบบฟเลมไอออไนเซชันเช่นเดียวกัน โดยมีสภาวะการวิเคราะห์ให้เลือก 2 แบบ คือ แบบที่ 1 ใช้คอลัมน์ที่มีความยาว 100 เมตร ร่วมกับการใช้อุณหภูมิเริ่มต้นในตู้อบที่ 15 °C จึงต้องมีอุปกรณ์พิเศษเพื่อลดและควบคุมอุณหภูมิของตู้อบ ส่วนในแบบที่ 2 นั้น ใช้คอลัมน์ที่มีความยาวมากเป็นพิเศษถึง 150 เมตร [4] ดังนั้นจะเห็นได้ว่าวิธีมาตรฐานที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนดขึ้นนี้ มีข้อจำกัดด้านความจำเพาะของอุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์เป็นอย่างมาก และหากต้องการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ที่มีจำหน่ายในประเทศไทยทั้ง E10, E20 และ E85 ต้องใช้วิธีวิเคราะห์ถึง 2 วิธีด้วยกัน อย่างไรก็ตาม กรมธุรกิจพลังงานได้อนุญาตให้ใช้วิธีทดสอบอื่นที่เทียบเท่าได้ในการควบคุมคุณภาพแก๊สโซฮอล์ [2] จึงได้มีนักวิจัยได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์อื่น ๆ เช่น Orlando และ Munson [5] ได้พัฒนาวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีแบบตรวจวัดมวล โดยใช้คอลัมน์แบบแพ็คเกจรวมกับการใช้เตตระเมทิลไซเลนเป็นรีเอเจนต์แก๊สสำหรับการทำให้เกิดเป็นไอออนแบบ CI (chemical ionization) ต่อมาในปี 2008 Pedrosos และคณะ [6] ได้เสนอวิธีคอมพลีเฮนซิฟยูไดเมนชันนอลแก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับการแยกองค์ประกอบในน้ำมันเบนซิน ซึ่งวิธีนี้ ต้องใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบพิเศษและมีขั้นตอนการวิเคราะห์ที่ยุ่งยาก นอกจากนี้ ยังมีผู้เสนอวิธีวิเคราะห์เอทานอลในน้ำมันเบนซินหรือแก๊สโซฮอล์อีกหลายวิธี ได้แก่ วิธีแยกของเหลวสมรรถนะสูง [7] วิธีวิเคราะห์ที่อาศัยระบบการไหล [8-11] วิธีอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี [12-15] วิธีรามานสเปกโตรสโคปี [16] วิธีนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี [17] และวิธี

ทางเคมีไฟฟ้า [18-19] เป็นต้น อย่างไรก็ตามวิธีข้างต้นเหล่านี้สามารถวิเคราะห์แก๊สโซฮอล์ E10 ถึง E30 เท่านั้น ยังไม่มีรายงานว่า มีวิธีการวิเคราะห์ใดที่สามารถวิเคราะห์แก๊สโซฮอล์ได้ครอบคลุมตั้งแต่ E10 ถึง E85 ได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงได้มุ่งเน้นพัฒนาวิธีการแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีการตรวจวัดแบบเฟลมไอออไนเซชันแบบใหม่ที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ทั้งชนิด E10, E20 และ E85 ซึ่งมีความแตกต่างของปริมาณเอทานอลค่อนข้างมาก ให้วิเคราะห์ได้ด้วยวิธีเดียวกัน อีกทั้งใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรวมถึงคอลัมน์มาตรฐานที่มีใช้ในห้องปฏิบัติการทั่วไป วิธีการที่พัฒนาขึ้นใหม่นี้จะเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ง่ายและสะดวก สามารถวิเคราะห์แก๊สโซฮอล์ได้โดยตรง ปราศจากการเตรียมตัวอย่างที่ยุ่งยาก และเป็นวิธีที่มีความถูกต้องและแม่นยำสูง เพื่อนำไปใช้ในการควบคุมคุณภาพแก๊สโซฮอล์ต่อไป

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองเป็นเกรดสำหรับวิเคราะห์ (analytical grade) และตัวทำละลายอินทรีย์ ได้แก่ เอทานอล เอทิลอะซิเตต และอะซิโตน เป็นเกรดสำหรับแก๊สโครมาโทกราฟี (GC grade, LAB-SCAN analytical sciences, ประเทศไทย) น้ำมันเบนซินพื้นฐานและแก๊สโซฮอล์บางส่วนได้รับอนุเคราะห์จาก บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) และบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) นอกจากนี้แก๊สโซฮอล์ E10 และ E20 ของบริษัทผู้ผลิตอื่นๆ ได้จากสถานีบริการน้ำมันในเขตกรุงเทพมหานครและปริมณฑล

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Agilent technologies รุ่น 6890 N Network GC system โดยมีระบบป้อนตัวอย่างอัตโนมัติรุ่น 7683 Series Injector คอลัมน์ชนิดโพลีเอทิลีนไกลคอล รุ่น Innowax (J & W Scientific) (30 เมตร x 0.32 มิลลิเมตร x 0.25 ไมโครเมตร) และใช้โปรแกรมประมวลผล GC ChemStation รุ่น Rev. A. 10.02

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี มีอุณหภูมิของส่วนฉีดสารตัวอย่าง เท่ากับ 260 องศาเซลเซียส โปรแกรมอุณหภูมิของตู้อบ คือ เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส คงไว้ 9 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 100 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และคงไว้ 4.90 นาที รวมเวลาวิเคราะห์ 15.00 นาที และอุณหภูมิของเครื่องตรวจวัด เท่ากับ 260 องศาเซลเซียส โดยใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตร/นาที ปริมาตรฉีดสารตัวอย่าง 0.1 ไมโครลิตร ที่อัตราการแบ่งส่วน (split ratio) เท่ากับ 100:1

2.3.2 การเตรียมกราฟมาตรฐาน (calibration curve)

กราฟมาตรฐานเป็นการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเอทานอล (แกน x) กับอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคระหว่างเอทานอลกับอะซิโตน (แกน y)

การเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 1-100 โดยปริมาตร ทำได้โดยปิเปตเอทานอลที่ปริมาตร 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 7.00, 8.00, 9.00 และ 10.00 มิลลิลิตร ลง

ในขวดบรรจุตัวอย่างขนาด 15 มิลลิลิตร เติมน้ำมันเบนซินพื้นฐานผสมลงไป 9.90, 9.50, 9.00, 8.00, 7.00, 5.00, 3.00, 2.00, 1.00 และ 0.00 มิลลิลิตร ตามลำดับ จากนั้นเติมอะซีโตฟีโนน ซึ่งใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร เท่ากันทุกขวด ผสมให้เข้ากัน จะได้สารละลายมาตรฐานเอทานอลร้อยละ 1, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90 และ 100 โดยปริมาตร (แก๊สโซฮอล์ E1-E100) ตามลำดับ จากนั้นฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยน้ำมันเบนซินพื้นฐานผสม เตรียมโดยการนำน้ำมันเบนซินพื้นฐานของแก๊สโซฮอล์ E10 และ E20 ของแต่ละบริษัทผู้ผลิตรวม 5 ชนิด มาผสมในอัตราส่วนที่เท่ากัน เพื่อใช้ในการผสมกับเอทานอลที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ (หมายเหตุ: ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอทานอลและสารตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ทุกขวดที่ใช้ในการทดลอง มีการเติมสารมาตรฐานภายในปริมาตรเท่ากันทุกขวด ดังนั้นเพื่อความสะดวกและง่ายต่อความเข้าใจ จึงขออนุโมทนาปริมาตรของสารละลายมาตรฐานภายในมาใช้ในการคำนวณและระบุความเข้มข้นของเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ E1 ถึง E100)

2.3.3 ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (detection limit) และความเข้มข้นต่ำสุดที่หาปริมาณได้ (quantitation limit)

นำสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ (วิธีการเตรียมสารละลายเช่นเดียวกับการสร้างกราฟมาตรฐาน) ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ คือ ความเข้มข้นที่มีความสูงของพีกเอทานอลสูงเป็น 3 เท่าของ noise (3 S/N) และความเข้มข้นต่ำสุดที่หาปริมาณได้ คือ ความเข้มข้นที่มีความสูงของพีกเอทานอลสูงเป็น 10 เท่าของ noise (10 S/N)

2.3.4 ความเที่ยง (precision)

2.3.4.1 Repeatability

นำตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ E10 และ E85 มาชนิดละ 1 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 10.00 มิลลิลิตร จากนั้นเติมอะซีโตฟีโนน ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน แล้วถ่ายใส่ขวดบรรจุสารตัวอย่างเพื่อฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แล้วฉีดซ้ำ 10 ครั้ง

2.3.4.2 Reproducibility

เตรียมตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ E10 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร จำนวน 10 ขวด เติมน้ำมันเบนซินพื้นฐาน ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ลงในทุกขวด ผสมให้เข้ากัน แล้วถ่ายใส่ขวดบรรจุสารตัวอย่างเพื่อฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยฉีดขวดละ 1 ครั้ง สำหรับแก๊สโซฮอล์ E85 ก็เตรียมด้วยวิธีเดียวกัน

2.3.5 ความแม่นยำ (accuracy)

ในการศึกษาความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ จะอาศัยค่าร้อยละการกลับคืน (recovery) โดยการนำแก๊สโซฮอล์ E10 ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร เติมน้ำมันเบนซินพื้นฐาน 3.50 มิลลิลิตร เอทานอล 1.50 มิลลิลิตร และอะซีโตฟีโนน 1.00 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน แล้วฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี นำอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีกของเอทานอลและอะซีโตฟีโนนที่ได้ มาเทียบกับผลรวมของสัญญาณที่ได้จากแก๊สโซฮอล์ E10 กับสารละลายมาตรฐานเอทานอลร้อยละ 10 โดยปริมาตร

สำหรับแก๊สโซฮอล์ E20 และ E85 ก็ทำการทดลองในทำนองเดียวกัน

2.3.6 การหาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ E10, E20 และ E85

นำแก๊สโซฮอล์ E10, E20 และ E85 ที่ได้จากโรงงานผู้ผลิตและสถานีบริการน้ำมันในพื้นที่กรุงเทพมหานครและปริมณฑล ตัวอย่างละ

10.00 มิลลิลิตร เติมน้ำอะซิโตนฟีนอล ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร เท่ากันทุกขวด ผสมให้เข้ากัน แล้วถ่ายใส่ขวดบรรจุสารตัวอย่างเพื่อฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ในงานวิจัยนี้ ต้องการพัฒนาวีธีที่มีการใช้อุปกรณ์และเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบพื้นฐานที่มีในห้องปฏิบัติการทั่วไป เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในห้องวิจัยทั่วไปได้

3.1.1 เฟสคงที่และขนาดคอลัมน์

ได้ทำการศึกษาหาคอลัมน์ที่มีเฟสคงที่แบบต่าง ๆ ทั้งแบบไม่มีขั้ว เช่น 100 % ไดเมทิลโพลีไซลอกเซน (dimethylpolysiloxane) และแบบมีขั้ว เช่น โพลีเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol) ที่มีขนาดความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32-0.53 มิลลิเมตร และมีความหนาของฟิล์ม ตั้งแต่ 0.17-0.56 มิลลิเมตร ผลการทดลอง พบว่าการแยกเอทานอลออกจากเมทริกซ์หรือองค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันเบนซินนั้น สามารถใช้คอลัมน์ที่มีเฟสอยู่กับที่ชนิดไดเมทิลโพลีไซลอกเซน (30 เมตร x 0.53 มิลลิเมตร x 2.56 ไมโครเมตร) ได้ดีเช่นเดียวกับการใช้คอลัมน์ที่มีเฟสอยู่กับที่ชนิดโพลีเอทิลีนไกลคอล (30 เมตร x 0.32 มิลลิเมตร x 0.25 ไมโครเมตร) แต่ในงานนี้ เลือกใช้คอลัมน์ชนิดโพลีเอทิลีนไกลคอล เนื่องจากเป็นคอลัมน์ที่มีขนาดมาตรฐานทั่วไปที่มักมีประจำอยู่ในห้องปฏิบัติการ

3.1.2 โปรแกรมอุณหภูมิของตู้อบ

ศึกษาอุณหภูมิเริ่มต้นของตู้อบตั้งแต่ 35-60 องศาเซลเซียส ควบคู่ไปกับเวลาที่จะคง

อุณหภูมิเริ่มต้นนี้ ผลการทดลองพบว่าถ้าเริ่มต้นที่อุณหภูมิที่ 35 และ 40 องศาเซลเซียส เอทานอลจะไม่สามารถแยกออกจากพีคของเมทริกซ์ข้างเคียงได้ แต่ถ้าเลือกใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงเกินไป ทำให้เอทานอลเคลื่อนที่ออกมาเร็วจนไปซ้อนทับพีคอื่น ๆ ดังนั้นในการทดลองนี้ จะเลือกอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส และคงไว้นาน 9 นาที เมื่อเอทานอลเคลื่อนที่ออกมาแล้ว จะเร่งอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 100 องศาเซลเซียส/นาที จนถึง 260 องศาเซลเซียส เพื่อไล่เมทริกซ์อื่น ๆ ในแก๊สโซลต์ออกจากคอลัมน์

3.1.3 ปริมาตรฉีดและอัตราการแบ่งส่วน

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ ต้องการให้วิธีการวิเคราะห์มีวิธีการเตรียมสารตัวอย่างที่ง่ายที่สุด ดังนั้นจึงพยายามที่จะฉีดแก๊สโซลต์โดยตรงเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยไม่มีการเจือจางใด ๆ จึงได้ทำการศึกษาหาปริมาตรฉีดควบคู่ไปกับอัตราการแบ่งส่วน (split ratio) ที่เหมาะสม โดยจะพิจารณาจากปริมาตรฉีดและอัตราการแบ่งส่วนที่ยังคงให้รูปร่างและสัญญาณของเอทานอลที่ดี กล่าวคือ ที่ความเข้มข้นต่ำก็ยังคงบันทึกสัญญาณได้และที่ความเข้มข้นสูงยังคงได้รูปร่างพีคที่สวยงามและสมมาตร นอกจากนี้ สัญญาณที่ได้ต้องมีความคลาดเคลื่อนต่ำหรือมีความเที่ยงสูงอีกด้วย จากการศึกษาปริมาตรฉีดสารตัวอย่างที่ 0.1 และ 0.5 ไมโครลิตร ที่มีอัตราการแบ่งส่วนที่ 100:1 ถึง 400:1 ผลการทดลองพบว่า ปริมาตรฉีดสารตัวอย่างที่ 0.1 ไมโครลิตร ที่อัตราการแบ่งส่วน 100:1 จะให้ผลการทดลองเป็นที่น่าพอใจมากที่สุดทั้งในแก๊สโซลต์ E10 และ E85 เนื่องจากให้รูปร่างพีคเอทานอลและอะซิโตนฟีนอลที่ดีและความเที่ยงสูง (ตารางที่ 1)

ตารางที่ 1 อัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีกระหว่างเอทานอลกับอะซีโตฟีโนนที่ได้จากการใช้ ปริมาตรฉีดและอัตราการแบ่งส่วนแบบต่าง ๆ

แก๊สโซฮอล์	ปริมาณฉีด (ไมโครลิตร)	อัตราการแบ่งส่วน (Split ratio)	อัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของเอ ทานอลและอะซีโตฟีโนน
E 10	0.1	100 : 1	0.41 ± 0.00
	0.1	200 : 1	0.40 ± 0.01
	0.5	200 : 1	0.41 ± 0.00
	0.5	400 : 1	0.50 ± 0.03
E 85	0.1	100 : 1	3.14 ± 0.03
	0.1	200 : 1	3.13 ± 0.06
	0.5	200 : 1	3.18 ± 0.19
	0.5	400 : 1	4.35 ± 0.77

3.1.4 สารมาตรฐานภายใน (internal standard)

การใช้สารมาตรฐานภายในมีจุดประสงค์เพื่อช่วยให้วิธีการวิเคราะห์มีความแม่นยำและความเที่ยงที่ดียิ่งขึ้น ส่งผลการวิเคราะห์มีความน่าเชื่อถือยิ่งขึ้น โดยสารมาตรฐานอ้างอิงภายในจะต้องมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับสารที่จะวิเคราะห์ แต่ต้องไม่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่าง มีความเสถียรไม่ทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบในตัวอย่าง และต้องสามารถแยกและตรวจวัดได้ด้วยวิธีเดียวกับสารที่จะวิเคราะห์ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาหาสารมาตรฐานภายในชนิดต่าง ๆ เช่น โพรพานอล เพนทานอล ไชโคลเฮกซานอล ออกทานอล ไชโคลเฮกซาโนน และอะซีโตฟีโนน ผลการทดลองพบว่าอะซีโตฟีโนน มีความเหมาะสมที่ใช้เป็นสารมาตรฐานภายในมากที่สุด เพราะไม่เป็นองค์ประกอบในแก๊สโซฮอล์ สามารถตรวจวัดและแยกออกจากเมทริกซ์ในแก๊สโซฮอล์ได้ดีที่สุด (รูปที่ 1)

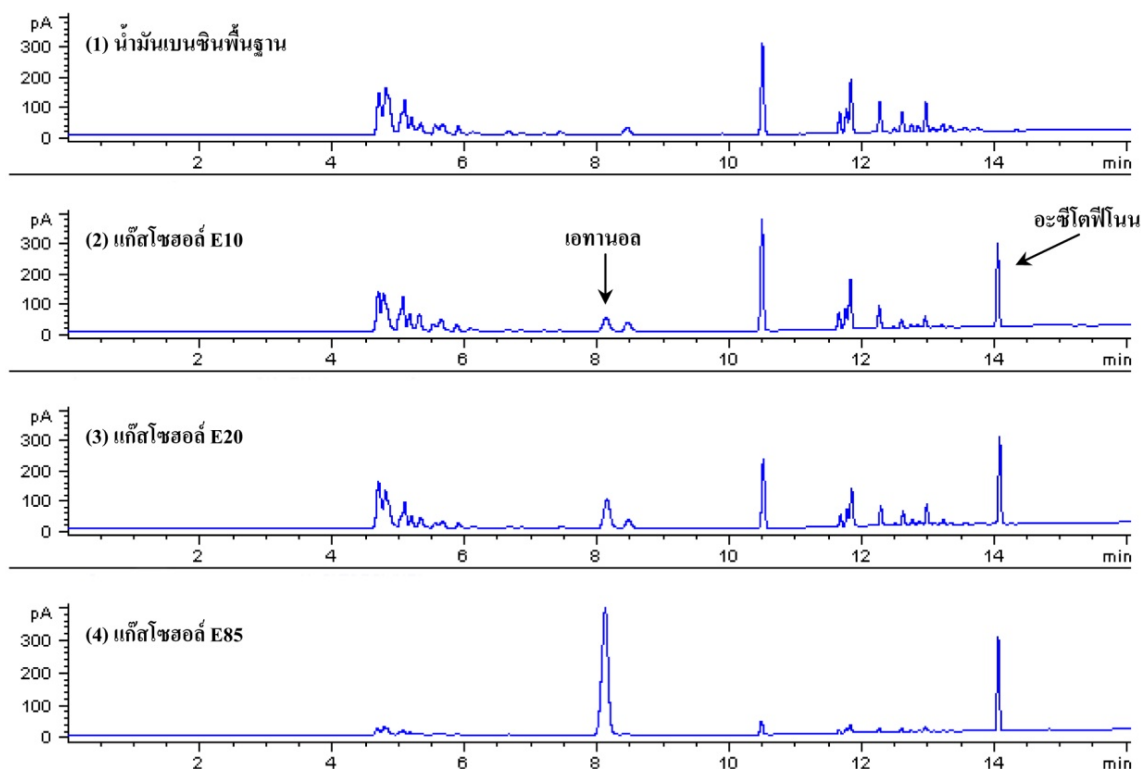
3.2 การพิสูจน์ความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (method validation)

3.2.1 กราฟมาตรฐาน

จากการทดลองพบว่าเมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเอทานอล (ร้อยละโดยปริมาตร) กับอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีกระหว่างเอทานอลและอะซีโตฟีโนน พบว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 1-100 โดยปริมาตร ได้ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงมากกว่า 0.9997 ซึ่งแสดงว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับแก๊สโซฮอล์ตั้งแต่ E1-E100 ได้ครอบคลุมแก๊สโซฮอล์ที่มีจำหน่ายในประเทศไทยทั้งหมด และยังสามารถรับแก๊สโซฮอล์ความเข้มข้นอื่น ๆ ที่อาจผลิตเพื่อจำหน่ายในอนาคตได้อีกด้วย

3.2.2 ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้และความเข้มข้นต่ำสุดที่หาปริมาณได้

เนื่องจากวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ มุ่งเน้นที่จะวิเคราะห์แก๊สโซฮอล์ได้โดยตรง โดยไม่ต้องมีการเตรียมตัวอย่าง ดังนั้นสถานะการวิเคราะห์จึงออกแบบ



รูปที่ 1 โครมาโทแกรมของแก๊สโซฮอล์ (1) น้ำมันเบนซินพื้นฐาน (2) แก๊สโซฮอล์ E10 (3) แก๊สโซฮอล์ E20 และ (4) แก๊สโซฮอล์ E85

มาสำหรับการวิเคราะห์เอทานอลในระดับความเข้มข้นสูง ทำให้ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้และหาปริมาณได้ของวิธีนี้มีค่าไม่ต่ำมากนัก คือ ร้อยละ 0.3 และ 1 โดยปริมาตร ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้สามารถใช้ตรวจวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ที่วางจำหน่ายในประเทศไทยได้ครบทุกประเภท

3.2.3 ความเที่ยง

ในการศึกษาความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ทั้ง repeatability และ reproducibility พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวนต่ำกว่า 2.72 และ 3.21 ตามลำดับ ให้ผลความเที่ยงเป็นที่น่าพอใจ

3.2.4 ความแม่นยำ

การวิเคราะห์ความแม่นยำหรือความถูกต้องอาศัยการศึกษาร้อยละการกลับคืนทั้งตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ E10, E20 และ E85 พบว่ามีค่าร้อยละการกลับคืนที่ดีมาก คือ ในช่วงร้อยละ 99-101 แสดงให้เห็นว่าวิธีนี้มีความแม่นยำที่ดี

การพิสูจน์ความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ทั้งหมดได้สรุปอยู่ในตารางที่ 2

3.3 การวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์

ได้นำวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้หาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ทั้งชนิด E10, E20 และ E85 จากโรงงานผู้ผลิตและจากสถานีบริการน้ำมัน ทั้งในเขตกรุงเทพมหานคร และ

ตารางที่ 2 การพิสูจน์ความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์

พารามิเตอร์	ผลการทดสอบ
กราฟมาตรฐาน (calibration curve) - ช่วงความเป็นเส้นตรง (linearity) - สัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2)	ร้อยละ 1-100 โดยปริมาตร 0.9997
ความเข้มข้นต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ (detection limit, 3S/N)	ร้อยละ 0.3 โดยปริมาตร
ความเข้มข้นต่ำสุดที่หาปริมาณได้ (quantitation limit, 10S/N)	ร้อยละ 1 โดยปริมาตร
ความเที่ยง (precision) - Repeatability (% RSD, n=10) - แก๊สโซลล์ E10 - แก๊สโซลล์ E85 - Reproducibility (% RSD, n=10) - แก๊สโซลล์ E10 - แก๊สโซลล์ E85	 1.10 2.72 2.54 3.21
ความแม่นยำ (accuracy) - ร้อยละการกลับคืน (n=3) - แก๊สโซลล์ E10 - แก๊สโซลล์ E20 - แก๊สโซลล์ E85	 99.66 $\pm$ 0.12 99.28 $\pm$ 0.10 100.93 $\pm$ 1.02

ปริมาณผล รวมทั้งสิ้น 22 ตัวอย่าง โดยตัวอย่างของโครมาโทแกรมแสดงดังรูปที่ 1 และผลการหาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซลล์แสดงตารางที่ 3

จากผลการทดลองในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ สามารถแยกเอทานอลและอะซิโตน (สารมาตรฐานภายใน) ออกจากเมทริกซ์หรือองค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันเบนซินได้เป็นอย่างดี ทั้งในตัวอย่างแก๊สโซลล์ E10, E20 และ E85 จากการสุ่มตรวจวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซลล์ E10

จำนวน 12 ตัวอย่าง พบว่าแก๊สโซลล์ส่วนใหญ่มีปริมาณเอทานอลไม่เป็นไปตามข้อกำหนดของกรมธุรกิจพลังงาน กล่าวคือ ตัวอย่างที่ 7 และ 11 มีปริมาณเอทานอลต่ำกว่าร้อยละ 9 โดยปริมาตร ส่วนตัวอย่างที่ 2, 3, 5, 8 และ 12 มีเอทานอลสูงกว่าร้อยละ 10 โดยปริมาตร ส่วนปริมาณเอทานอลในแก๊สโซลล์ E 20 พบว่ามี 2 ตัวอย่าง ที่มีปริมาณเอทานอลเกินร้อยละ 20 โดยปริมาตร และในตัวอย่างแก๊สโซลล์ E85 ทั้ง 5 ตัวอย่างนั้น พบว่ามีปริมาณเอทานอลมากกว่าร้อยละ

ตารางที่ 3 ปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอลล์ที่ให้บริการในเขตกรุงเทพมหานครและปริมณฑล

ชนิดตัวอย่าง		ปริมาณเอทานอล (ร้อยละ โดยปริมาตร) (n=3)
แก๊สโซฮอลล์ E10	ตัวอย่างที่ 1	9.53 ± 0.23
	ตัวอย่างที่ 2	10.99 ± 0.14
	ตัวอย่างที่ 3	11.05 ± 0.05
	ตัวอย่างที่ 4	9.19 ± 0.00
	ตัวอย่างที่ 5	11.46 ± 0.39
	ตัวอย่างที่ 6	9.26 ± 0.05
	ตัวอย่างที่ 7	7.02 ± 0.10
	ตัวอย่างที่ 8	10.53 ± 0.19
	ตัวอย่างที่ 9	9.63 ± 0.11
	ตัวอย่างที่ 10	9.02 ± 0.07
	ตัวอย่างที่ 11	8.19 ± 0.08
	ตัวอย่างที่ 12	10.41 ± 0.04
แก๊สโซฮอลล์ E20	ตัวอย่างที่ 1	19.99 ± 0.24
	ตัวอย่างที่ 2	20.73 ± 0.31
	ตัวอย่างที่ 3	20.26 ± 0.17
	ตัวอย่างที่ 4	19.88 ± 0.23
	ตัวอย่างที่ 5	19.93 ± 0.12
แก๊สโซฮอลล์ E85	ตัวอย่างที่ 1	84.94 ± 1.08
	ตัวอย่างที่ 2	84.81 ± 0.33
	ตัวอย่างที่ 3	84.76 ± 2.29
	ตัวอย่างที่ 4	84.68 ± 1.56
	ตัวอย่างที่ 5	84.79 ± 1.54

75 โดยปริมาตร ซึ่งเป็นไปตามข้อกำหนดของกรมธุรกิจพลังงาน ดังนั้นจะเห็นว่าการควบคุมคุณภาพแก๊สโซฮอลล์เป็นสิ่งที่มีความสำคัญ เนื่องจากเอทานอลเป็นสารที่ระเหยได้ง่าย ผู้ผลิตจึงต้องระมัดระวังในขั้นตอนการผลิต ผู้จำหน่ายต้องระมัดระวังในการเก็บ

รักษาแก๊สโซฮอลล์ที่สถานีบริการน้ำมันเพื่อรอจำหน่าย และหน่วยงานภาครัฐสามารถใช้วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ เพื่อการควบคุมคุณภาพและใช้ตรวจจับน้ำมันปลอมจากการจำหน่ายน้ำมันเชื้อเพลิงผิดประเภท รวมถึงการเติมสารอื่นลงในแก๊สโซฮอลล์เพื่อคุ้มครองผู้บริโภค

4. สรุป

วิธีแก๊สโครมาโทกราฟีที่พัฒนาขึ้นนี้เป็นวิธีที่สามารถใช้ตรวจสอบคุณภาพแก๊สโซฮอล์โดยอาศัยการวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ได้ทั้งชนิด E10 E20 และ E85 ด้วยวิธีเดียวกันได้อย่างมีประสิทธิภาพ วิธีนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบพื้นฐานทั่วไปร่วมกับการใช้คอลัมน์ขนาดปกติ ทำให้สามารถประยุกต์ใช้วิธีนี้กับหน่วยงานภาครัฐและเอกชนทั่วไปที่สนใจได้ โดยไม่ต้องมีการดัดแปลงปรับเปลี่ยนเครื่องมือหรือใช้อุปกรณ์เสริมเหมือนวิธีมาตรฐาน นอกจากนี้ ยังมีวิธีการเตรียมตัวอย่างที่ง่าย ทำให้ลดขั้นตอนการปนเปื้อนหรือความผิดพลาด อีกทั้งยังมีการใช้สารมาตรฐานภายในร่วมด้วย ทำให้การทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ให้ผลเป็นที่น่าพอใจ ดังนั้น วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับควบคุมคุณภาพแก๊สโซฮอล์ทั้งในส่วนสายการผลิตและสถานีบริการน้ำมันได้

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณทุนสนับสนุนงานวิจัยสำหรับนักวิจัยรุ่นใหม่ ทุนโครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย นอกจากนี้ ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์กลาง และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

[1] ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน, ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 127 ตอนพิเศษ 44 ง, 7 เมษายน 2553, 36 น.

- [2] Ethanol Fuel in Brazil, แหล่งที่มา : http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_fuel_in_Brazil, 1 มกราคม 2555.
- [3] ASTM D 4815-03, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box 700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- [4] ASTM D 5501, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box 700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- [5] Orlando, R. and Munson, B., 1986, Trimethylsilyl ions for selective detection of oxygenated compounds in gasoline by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry, Anal. Chem. 58: 2788-2791.
- [6] Pedroso, M.P., Godoy, L.A.F., Ferreira, E.C., Poppi, R.J. and Augusto F., Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing, 2008, J. Chromatogr. A. 1201: 176-182.
- [7] Zinbo, M., 1984, Determination of one-carbon to three-carbon alcohols and water in gasoline/alcohol blends by liquid chromatography, Anal. Chem., 56: 244-247.
- [8] Mancharoen, S., Sitanurak, J. Tiyaopongpattana, W., Choengchan, N., Rattanawimarnwong, N., Motomizu, S., Wilairat, P. and Nacapricha, N., 2009, Quality control of gasohol using a micro-unit for membraneless gas diffusion, Microchim Acta 164: 203-210.
- [9] Alhadeff, E.M., Salgado, A.M., Pereira, N. and

- Valdman, B., 2004, Determination and application of an integrated system for monitoring ethanol content of fuels, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 113-116: 125-136
- [10] Alhadeff, E.M., Salgado, A.M., Cos, O., Pereira, N., Valdman, B. and Valero, F., 2005, A sequential enzymatic microreactor system for ethanol detection of gasohol mixtures, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 121-124: 361-371.
- [11] Alhadeff, E.M., Salgado, A.M., Cos, O., Pereira, N., Valdman, B. and Valero, F., 2005, Enzymatic microreactors for the determination of ethanol by an automatic sequential injection analysis system, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 136-140: 17-25.
- [12] Battiste, D., Fry, S.E., White, F.T., Scoggind, M.W. and McWilliams, T.B., 1981, Determination of ethanol in gasohol by infrared spectrometry, *Anal. Chem.* 53: 1096-1099.
- [13] Foldor, G.E., Kohl, K.B. and Mason, R.L., 1996, Analysis of gasolines by FT-IR spectroscopy, *Anal. Chem.* 68: 23-30.
- [14] Teixeira, L.S.G., Oliveira, F.O., Santos, H.C., Cordeiro, P.W.L. and Almeida S.Q., 2008, Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline, *Fuel* 87: 346-352.
- [15] Prasad, P.R., Rao, K.S., Bhuvaneswari, K., Preveena, N. and Srikanth, Y.V.V., 2008, Determination of ethanol in blend petrol by gas chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy, *Energy Source, Part A* 30: 1534-1539.
- [16] Mendes, L.S., Oliveira, F.C.C., Suarez, P.A.Z., Rubim and J., 2003, Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries, *Anal. Chim. Acta* 493: 219-231.
- [17] Renzoni, G.E., Shankland, E.G., Gaines, J.A. and Callis, J.B., 1985, Determination of alcohols in gasoline/alcohol blends by nuclear magnetic resonance spectrometry, *Anal. Chem.* 57: 2864-2867.
- [18] Rocha, M.S. and Simoes-Moreira, J.R., 2005, A simple impedance method for determining ethanol and regular gasoline mixtures mass contents, *Fuel* 84: 447-452.
- [19] Paixao, T.R.L.C., Cardoso, J.L. and Bertotti, M., 2007, The use of a copper microelectrode to measure the ethanol content in gasohol samples, *Fuel* 86: 1185-1191.