

สภาวะที่เหมาะสมในการหาปริมาณไดเมทิลอาร์ซีเนตและโมนอเมทิลอาร์ซีเนต
โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี

The Optimum Conditions for Determination of Dimethylarsenate and Monomethylarsonate using
Purge and Trap Gas Chromatography-Mass Spectrometry Techniques

มนีนุช พละสุข¹, วรณรัตน์ สุทธิประภา¹ และ อภิญญา นวคุณ^{1*}
Maneenuch Phalasuk¹, Wannarat Suttiprapa¹ and Apinya Navakhun^{1*}

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

ได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ไดเมทิลอาร์ซีเนตและโมนอเมทิลอาร์ซีเนตในน้ำโดยใช้เทคนิค เพอร์จแอนด์
แทรป แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี การศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือเวลาในการเพอร์จ 2 นาที อัตราการไหล
ของแก๊สฮีเลียมสำหรับการไล่สาร 200 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ถ่ายเทความร้อน 120 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการไล่สาร
250 องศาเซลเซียสและเวลาในการไล่สาร 3 นาที ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมนี้พบว่าขีดจำกัดการตรวจวัดและขีดจำกัดการหา
ปริมาณมีค่า 0.05-0.02 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 0.17-0.05 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ความเที่ยงอยู่ในช่วง 2.34-19.12%
(n=10)

คำสำคัญ : ไดเมทิลอาร์ซีเนต / โมนอเมทิลอาร์ซีเนต / เพอร์จแอนด์แทรป / แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี

Abstract

The optimum conditions for dimethylarsenate and monomethylarsonate determination in water were studied
using purge and trap gas chromatography-mass spectrometry technique. The results show that the optimum
conditions were purge time of 2 minutes, the Helium gas desorb flow rate of 200 ml/min, the transfer line
temperature of 120 °C, the desorb temperature of 250 °C, and the desorb time of 3 minutes. Within these optimum
conditions, the limit of detection and the limit of quantification were 0.05-0.02 μgL^{-1} and 0.17-0.05 μgL^{-1} ,
respectively. The precision was in the range of 2.34-19.12% (n=10).

Keywords : dimethylarsenate / monomethylarsonate / purge and trap / gas chromatography-mass spectrometry

*Corresponding author. E-mail: apinyan@buu.ac.th

1. บทนำ

ปัจจุบันสารหนูในสิ่งแวดล้อมจะอยู่ในรูปของสารอินทรีย์ (As^{3+} และ As^{5+}) และสารอินทรีย์ (Monomethylarsonate (MMA) และ Dimethylarsenate (DMA)) (Baig *et al.*, 2009) สารหนูก่อให้เกิดมะเร็งผิวหนัง ปอดและกระเพาะปัสสาวะ (Yoshida, Yamauchi & Sun, 2004) ผลกระทบเหล่านี้เกิดจากการบริโภคของสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำดื่ม (Kazi *et al.*, 2009) องค์การอนามัยโลกและองค์การคุ้มครองสิ่งแวดล้อมสหรัฐอเมริกาได้กำหนดปริมาณสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำดื่มไม่เกิน 10 ไมโครกรัมต่อลิตร (WHO, 1996) อย่างไรก็ตามไม่มีมาตรฐานค่า DMA และ MMA ในน้ำดื่ม แต่ก็มีรายงานการศึกษาสารอินทรีย์ในน้ำดื่มซึ่งพบ DMA มีค่าอยู่ในช่วง 0.97 – 1.44 ไมโครกรัมต่อลิตรแต่ไม่พบ MMA (Milstein, 2002) เนื่องจากสารอินทรีย์สามารถเปลี่ยนเป็นสารอินทรีย์ได้และความเป็นพิษจะขึ้นกับชนิดของสารหนู (Rahman, Hasegawa & Lim, 2012) การรายงานค่าสารหนูแต่ละชนิด (arsenic speciation) จึงมีความสำคัญในการบอกความเป็นพิษที่แท้จริงของสารหนู ปัจจุบันนิยมใช้เทคนิคไฮโดรเจนอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรโฟโตเมทรี (Tuzen *et al.*, 2010, Uluozlu *et al.*, 2010) แต่จะวิเคราะห์ในรูปสารหนูรวม (total arsenic) เท่านั้น เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวที่ต่อกับอินดิคทีฟลิคัปเปิลพลาสมาแมสสเปกโตรเมทรี (LC-ICP-MS) (Nam *et al.*, 2010, Ronkar *et al.*, 2007) สามารถวิเคราะห์ชนิดของสารหนูได้แต่ต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพง สำหรับการวิเคราะห์สารประกอบสารหนูด้วยเทคนิค GC จำเป็นต้องเปลี่ยนอนุพันธ์สารหนูให้เป็นสารที่ระเหยง่ายและทำการสกัดก่อนวิเคราะห์ โดยรีเอเจนต์ที่นิยมใช้ได้แก่กลุ่ม thiol เช่น 2,3-dimercap-1-propanol (Namera *et al.*, 2012 และ Takeuchi *et al.*, 2012) หรือ 1,3-propanedithiol (Killelea & Aldstadt, 2001) ซึ่งรีเอเจนต์กลุ่ม thiol ไม่เสถียรและมักลื่นรุนแรง นอกจากนี้มีการใช้ Thioglycol methylate (TGM) (Claussen, 1997 และ Mester & Pawliszyn, 2000) ซึ่งอนุพันธ์ที่ได้จากรีเอเจนต์ในกลุ่ม thiol และ TGM ดังกล่าวมีจุดเดือดค่อนข้างสูงและต้องทำการแยกผลิตภัณฑ์โดยการสกัดด้วยต้องทำละลายอินทรีย์เช่น cyclohexane หรือสกัดและเพิ่มความเข้มข้นด้วยเทคนิค solid phase microextraction และใช้เวลาในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ที่นาน จึงมีการเปลี่ยนสารประกอบสารหนูให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย (volatile arsine) ด้วย tetrahydroborate (Odanaka *et al.*, 1983 และ Pantsar-Kallio & Korpela, 2000) และใช้การจับด้วย cryogenic trapping ($-80^{\circ}C$) ซึ่งให้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำกว่าการใช้ออนุพันธ์ที่มีขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตาม arsine เป็นสารพิษที่ระเหยง่ายมากทำให้เกิดการสูญเสียระหว่างกระบวนการวิเคราะห์ได้ ในกระบวนการสกัดจับมีขั้นตอนที่ยุ่งยาก และผู้วิเคราะห์ต้องมีความชำนาญสูง ในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้เทคนิค purge and trap ที่ต่อโดยตรงกับ GC ซึ่งเหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารที่มีจุดเดือดต่ำ ช่วยลดการสูญเสียของสารระหว่างการวิเคราะห์ และสามารถเพิ่มความเข้มข้นสารก่อนการวิเคราะห์ได้ ในการพัฒนาวิธีการหาปริมาณ DMA และ MMA โดยเตรียมอนุพันธ์ด้วย tetrahydroborate สกัดและเพิ่มความเข้มข้นด้วย Purge and Trap และวิเคราะห์ด้วย GC-MS ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของสารอินทรีย์ได้ในระดับไมโครกรัมต่อลิตร

2. วิธีการ

2.1 อุปกรณ์เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้

ทำการวิเคราะห์โดยการเตรียมอนุพันธ์สารหนูด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (รุ่น 5890 Series II Plus, Hewlett Packard, USA) เครื่องตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ (รุ่น 5972 Series, Hewlett Packard, USA) เครื่อง Purge and Trap Statrum PTC (Teledyne Tekmar, USA) แคปิลลารีคอลัมน์ชนิด HP-5MS ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.32 มิลลิเมตร ยาว 60 เมตร เคลือบด้วยฟิล์มหนา 1 ไมโครเมตร (Agilent, USA) สารเคมีที่ใช้ได้แก่ โมโนเมทิลอาร์โซเนต (MMA) (Supelco Analytical, USA) กรดคาโคไดลิกหรือไดเมทิลอาร์โซเนต (DMA) (TCI, Japan) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (APS Ajax Finechem, Australia) กรดไฮโดรคลอริก (Carlo Erba, German) โซเดียมเตตระไฮโดรโบเรต ($NaBH_4$) (TCI, Japan)

2.2 วิธีการทดลอง

สารหนูที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ DMA และ MMA ทำการวิเคราะห์โดยการเตรียมอนุพันธ์สารหนูด้วย $NaBH_4$ และทำการสกัดด้วยเครื่อง purge and trap โดยฉีดสารผสมระหว่าง DMA ความเข้มข้น 3.00 ไมโครกรัมต่อลิตรและ MMA ความเข้มข้น 1.00 ไมโครกรัมต่อลิตรในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.64 โมลต่อลิตรปริมาตร 10 มิลลิตร และฉีดสารละลาย $NaBH_4$ 0.6% w/v ที่ละลายใน NaOH 0.1% เพื่อรักษาความเสถียรของ $NaBH_4$ โดยฉีดสารละลาย $NaBH_4$ ปริมาตร 1 มิลลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายของ $NaBH_4$ 0.05% w/v ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเกิดไฮโดรด์ของสารหนู (Pantsar-Kallio & Korpela, 2000 และ Lehmann, Fostier, Arruda, 2013) ศึกษาสภาวะของ purge and trap ที่ให้พื้นที่พีคมากที่สุด โดยสภาวะ

ที่ศึกษาได้แก่ เวลาในการเพอร์จ (Purge time) อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมสำหรับการไล้สาร (Desorb flow rate) อุณหภูมิท่อถ่ายเทความร้อน (Transfer line temperature) อุณหภูมิในการไล้สาร (Desorb temperature) และเวลาในการไล้สาร (Desorb time) เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมแล้วศึกษาความน่าเชื่อถือของวิธีการวิเคราะห์โดยการศึกษาคัดจำกั การตรวจวัด คัดจำกัการหาปริมาณและความเที่ยง โดยสภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ในการแยกสารละลายผสมระหว่าง DMA และ MMA คือ อุณหภูมิการฉีดสาร 200 องศาเซลเซียส แก๊สดำพาใช้แก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ ดีเทคเตอร์ 250 องศาเซลเซียส โปรแกรมอุณหภูมิใช้การตั้งอุณหภูมิแบบขั้นบันไดโดยตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึง 100 องศาเซลเซียสและเพิ่มอุณหภูมิ เป็น 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 50 องศาเซลเซียสต่อนาทีและคงที่เป็นเวลา 2 นาที ในส่วนของแมสสเปกโตรมิเตอร์ใช้โหมด SIM ในการวิเคราะห์ซึ่ง m/z ที่เลือกของ DMA คือ 75, 90, 106 และ MMA คือ 76, 90, 92

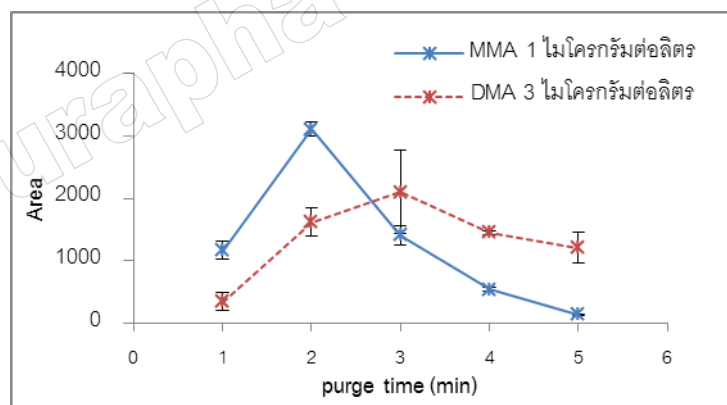
ตัวอย่างน้ำผิวดินเก็บจากคลองสาธารณะบริเวณเทศบาลเมืองมาบตาพุด จังหวัดระยอง โดยเก็บน้ำตัวอย่างในขวดโพลีเอทิลีนแซในน้ำแข็งระหว่างเดินทางและเก็บในตู้แช่ (-20 องศาเซลเซียส) ก่อนการวิเคราะห์ ในการวิเคราะห์จะนำตัวอย่างน้ำ มาตั้งไว้ให้ละลายที่อุณหภูมิห้อง กรองน้ำตัวอย่างด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 แล้วทำการวิเคราะห์ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้ จากการทดลอง

3. ผลและอภิปราย

ในการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณสารหนู ได้แก่ DMA และ MMA โดยการเตรียมอนุพันธ์ไฮโดรด์ วิเคราะห์ด้วย purge and trap ต่อเข้ากับ gas chromatography-mass spectrometry โดยพิจารณาจากพื้นที่พีคที่สูงที่สุด ซึ่งสภาวะที่ศึกษามีดังนี้

3.1 Purge time

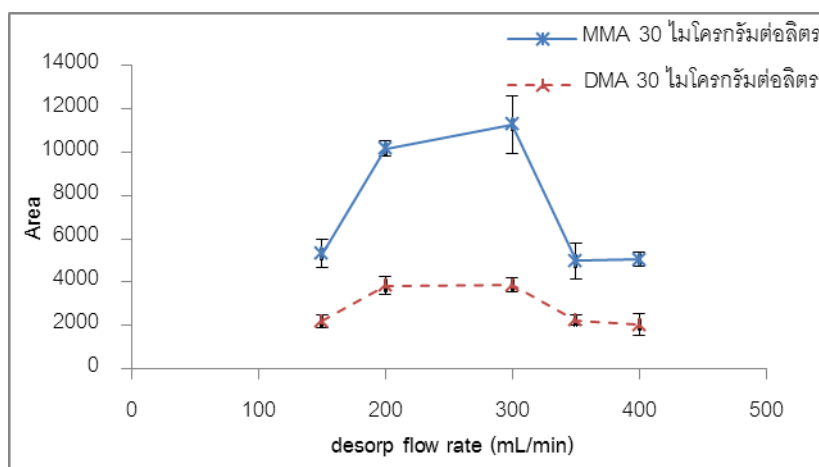
จากการศึกษา purge time ที่ 1- 5 นาที ของสารผสมของ DMA และ MMA ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.64 โมลต่อลิตรปริมาตร 10 มิลลิลิตร ผสมกับ 0.6% NaBH₄ ใน 0.1% NaOH 1 มิลลิลิตร จากภาพที่ 1 พบว่า เมื่อ purge time มากทำให้พื้นที่พีคมีค่าลดลง เนื่องจากไฮโดรด์ที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกันเองกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนทำให้ไฮโดรด์ที่ใช้ในการทำอนุพันธ์กับสารหนูลดลงพื้นที่พีคที่ได้จึงลดลงเมื่อเวลามากขึ้น (Anawar, 2012) ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมคือ purge time ที่ 2 นาทีเพราะค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าต่ำและพื้นที่พีค มีค่ามาก



ภาพที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง purge time กับ พื้นที่พีค, desorb flow rate 200 mL/min, transfer line temperature 150 °C, desorb temperature 250 °C, desorb time 2 นาที

3.2 Desorb flow rate

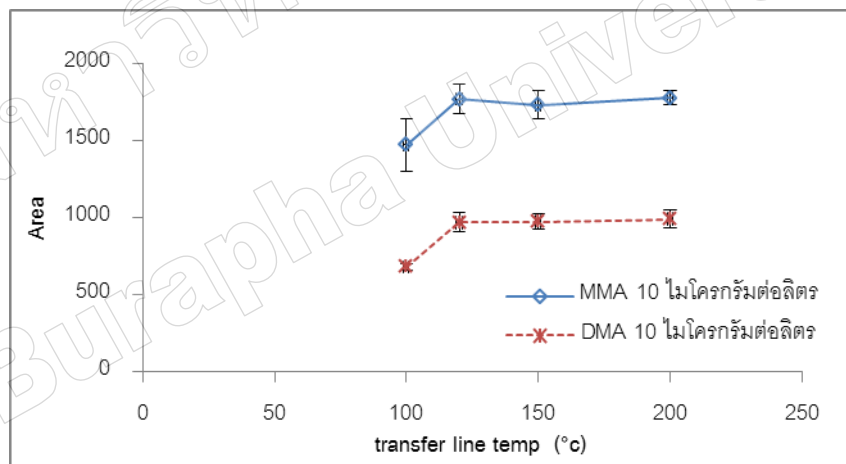
จากการศึกษา desorb flow rate ที่ 150-400 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าที่ desorb flow rate ที่ 200 และ 300 มิลลิลิตรต่อ นาที มีค่าพื้นที่พีคสูงใกล้เคียงกัน ซึ่งใน desorb flow rate อื่นๆ มีค่าพื้นที่พีคที่น้อยดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมคือ desorb flow rate ที่ 200 มิลลิลิตรต่อนาที เพราะให้ค่าพื้นที่พีคที่สูง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำและไม่สิ้นเปลืองแก๊สเมื่อเทียบกับที่ 300 มิลลิลิตรต่อนาทีดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง desorb flow rate กับ พื้นที่พีค, purge time 2 นาที, transfer line temperature 150 °C, desorb temperature 250 °C, desorb time 2 นาที

3.3 Transfer line temperature

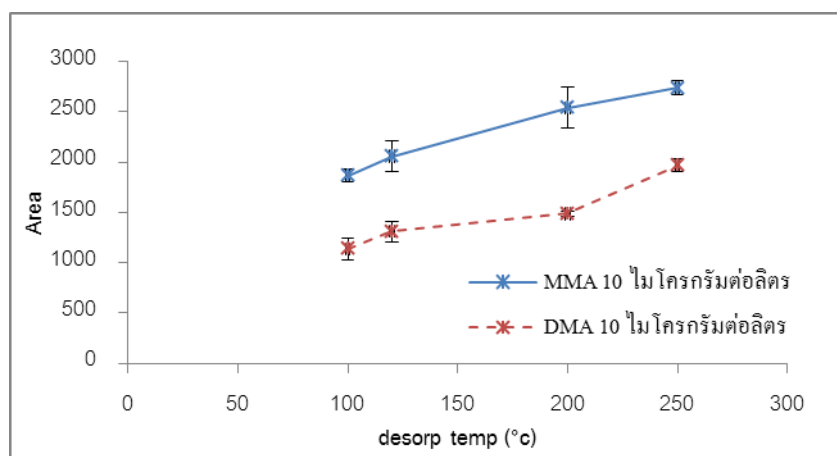
จากการศึกษา transfer line temperature ที่ 100-200 องศาเซลเซียสพบว่า transfer line temperature ที่ 120, 150, 200 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มของกราฟคงที่และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำ ดังนั้นสภาวะ transfer line temperature ที่เหมาะสมคือ 120 องศาเซลเซียส เพราะเป็นอุณหภูมิที่เพียงพอสำหรับการทำให้สารกลายเป็นไอได้ทั้งหมดจึงไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่านี้ ดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง transfer line temperature กับ พื้นที่พีค, purge time 2 นาที, desorb flow rate 200 mL/min, desorb temperature 250 °C, desorb time 2 นาที

3.4 Desorb temperature

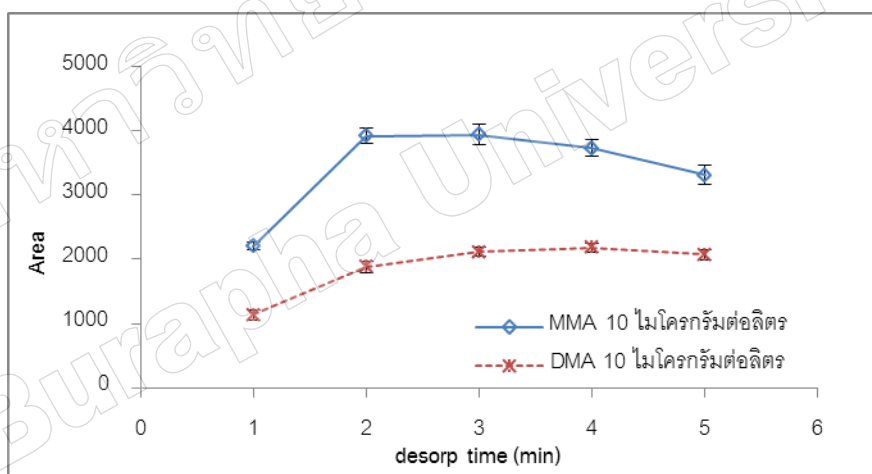
จากการศึกษา desorb temperature ที่ 100-250 องศาเซลเซียส พบว่า desorb temperature ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการวิเคราะห์เพราะให้ค่าพื้นที่พีคสูงที่สุดดังภาพที่ 4 ทั้งนี้เนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูงจะทำให้อนุพันธ์ของ DMA และ MMA ถูกปลดปล่อยออกจาก trap ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำเพราะที่อุณหภูมิสูงการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารที่วิเคราะห์กับอนุภาคภายใน trap ทำได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ จากรูปจะเห็นว่ายิ่งอุณหภูมิมากขึ้นพื้นที่พีคก็มากขึ้นตามไปด้วยเช่นกันแต่ไม่ได้ทำการศึกษาต่อเพราะว่าที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 250 องศาเซลเซียสเกินขีดจำกัดการทำงานของเครื่องมือ



ภาพที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง desorb temperature กับ พื้นที่ที่พืค, purge time 2 นาที, desorb flow rate 200 mL/min, transfer line temperature 120 °C, desorb time 2 นาที

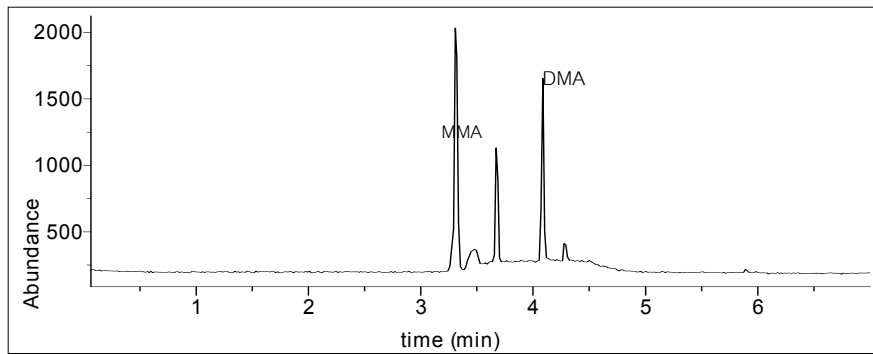
3.5 Desorb time

จากการศึกษา desorb time ที่ 1-5 นาที พบว่า desorb time ที่ 2, 3 และ 4 นาที ไม่มีความแตกต่างกันเนื่องมาจากสารตัวอย่างถูกแก๊สเฉื่อยพาออกมาจาก trap จนหมดแล้วทำให้พื้นที่พืคในภาววิเคราะห์ใกล้เคียงกัน ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสม คือ desorb time ที่ 3 นาที เพราะมีค่าพื้นที่พืคมากกว่าค่าอื่นเล็กน้อย และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ต่ำดังภาพที่ 5

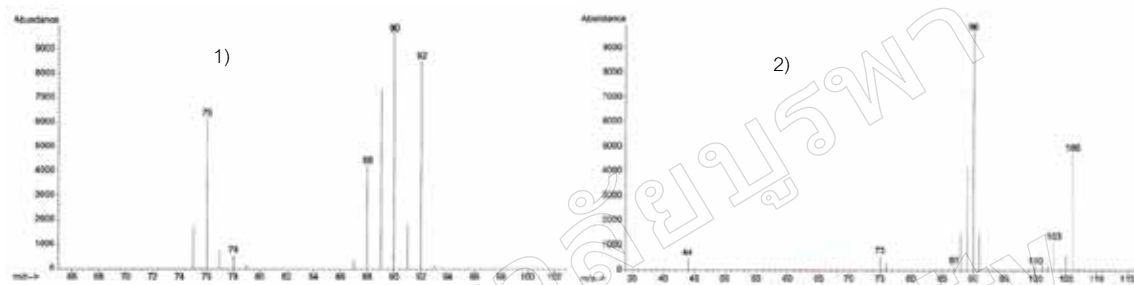


ภาพที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง desorb time กับ พื้นที่ที่พืค, purge time 2 นาที, desorb flow rate 200 mL/min, transfer line temperature 120 °C, desorb temperature 250 °C

ตัวอย่างโครมาโทแกรมภายใต้สภาวะที่เหมาะสมแสดงดังภาพที่ 6 และแมสสเปกตรัม ดังภาพที่ 7 โดยวิธีนี้สามารถแยก DMA และ MMA ออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลาน้อยกว่า 5 นาที เนื่องจากวิธีนี้ใช้การเตรียมอนุพันธ์ไฮโดรด์ ซึ่งมีจุดเดือดต่ำกว่าอนุพันธ์ชนิดอื่นทำให้ใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่าวิธีอื่น (Namera *et al.*, 2012, Killelea & Aldstadt, 2001 และ Mester & Pawliszyn, 2000) และจากแมสสเปกตรัมที่ได้จากพืคของ MMA และ DMA (ดังภาพที่ 7) พบว่าเป็น monomethyl arsine (CH_3AsH_2) และ dimethyl arsine ($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$) ตามลำดับซึ่งสอดคล้องกับรายงานแมสสเปกตรัมจาก Kösters *et al.* (2003) และ Pergantis *et al.* (1997) ซึ่งจากแมสสเปกตรัมสามารถเลือก mass สำหรับวิเคราะห์ด้วย SIM สำหรับภาววิเคราะห์ MMA คือ 76 (HAs^+), 90 (CH_3As^+), 92 (molecular mass ของ CH_3AsH_2) และสำหรับภาววิเคราะห์ DMA คือ 75 (As^+), 90 (CH_3As^+), 106 (molecular mass ของ $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$)

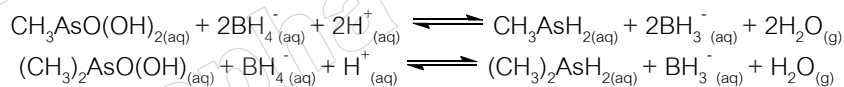


ภาพที่ 6 โครมาโทแกรมการแยก MMA 1 ไมโครกรัมต่อลิตรและ DMA 3 ไมโครกรัมต่อลิตรภายใต้สภาวะที่เหมาะสม



ภาพที่ 7 แมสสเปกตรัมของ 1) monomethyl arsine และ 2) dimethyl arsine

สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมอนุพันธ์ไฮไดรด์ของสาร DMA และ MMA ด้วย NaBH_4 ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด MMA และ DMA จะถูกเปลี่ยนให้เป็น monomethyl arsine (CH_3AsH_2) และ dimethyl arsine ($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$) ซึ่งเป็นสารที่ระเหยง่าย ปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 8



ภาพที่ 8 ปฏิกิริยาการเตรียมอนุพันธ์ไฮไดรด์ของ MMA และ DMA (Pantsar-Kallio & Korpela, 2000)

3.6 ขีดจำกัดการตรวจวัด และขีดจำกัดการหาปริมาณ

จากสภาวะที่เหมาะสมเมื่อหาขีดจำกัดการตรวจวัดและขีดจำกัดการหาปริมาณของ DMA และ MMA โดยพิจารณาจากความเข้มข้นที่ให้อัตราส่วนระหว่างสัญญาณของสารมาตรฐานและสัญญาณรบกวน (S/N) เท่ากับ 3 และ 10 ตามลำดับ สำหรับขีดจำกัดการตรวจวัดและขีดจำกัดการหาปริมาณแสดงผลที่ได้ดังตารางที่ 1 โดยค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของวิธีการนี้มีค่าต่ำกว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค solid phase microextraction ที่ให้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของ DMA และ MMA เท่ากับ 0.12 และ 0.29 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ (Mester & Pawliszyn, 2000) เนื่องจากวิธีที่ได้เสนอนี้ใช้เทคนิค purge and trap ในการสกัดและเพิ่มความเข้มข้นตัวอย่างที่มีประสิทธิภาพดีกว่าเทคนิค SPME

ตารางที่ 1 แสดงค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดและขีดจำกัดของการหาปริมาณ

สารละลายมาตรฐาน	ขีดจำกัดของการตรวจวัด (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ขีดจำกัดของการหาปริมาณ (ไมโครกรัมต่อลิตร)
DMA	0.05	0.17
MMA	0.02	0.05

3.7 ความเที่ยงของการวิเคราะห์

จากการศึกษาความเที่ยงของการวิเคราะห์ของสารมาตรฐานผสมของ DMA และ MMA 2 ชุดโดยชุดแรก DMA ความเข้มข้น 0.50 ไมโครกรัมต่อลิตร และ MMA ความเข้มข้น 0.30 ไมโครกรัมต่อลิตร ชุดที่สอง DMA และ MMA ความเข้มข้น 1.00 ไมโครกรัมต่อลิตร ทำการทดลอง 10 ครั้ง แสดงผลดังตารางที่ 2 พบว่าค่า %RSD ของ DMA และ MMA มีค่า 6.96-19.12 และ 2.34-8.74 % ตามลำดับ ซึ่งค่า %RSD ที่ได้อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ตามมาตรฐาน AOAC (AOAC International, 1993) ที่ระบุค่า %RSD ไม่เกิน 30% ที่ระดับความเข้มข้น 1 ไมโครกรัมต่อลิตร แสดงว่าความเที่ยงของวิธีการนี้ยอมรับได้

ตารางที่ 2 แสดงค่าความเที่ยงของการวิเคราะห์สารมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐาน	ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ความเที่ยงของการวิเคราะห์ (%RSD) (n=10)
DMA	0.50	19.12
DMA	1.00	6.96
MMA	0.30	8.74
MMA	1.00	2.34

3.8 การวิเคราะห์ตัวอย่าง

เมื่อนำวิธีการนี้ไปประยุกต์ในการหาปริมาณ DMA และ MMA ในตัวอย่างน้ำผิวดินที่เก็บมาบริเวณเทศบาลเมืองมาบตาพุด จ.ระยอง สามารถทราบความเข้มข้นของ DMA และ MMA ได้ความสัมพันธ์ดังตารางที่ 3 ซึ่งสมการที่ใช้ในการหาปริมาณของ DMA คือ $y = 1.7912x - 0.0061$ (R^2 0.9906) และ MMA คือ $y = 1.0979x + 0.0042$ (R^2 0.9945) สำหรับถ้าในตัวอย่างมีสารหนูอินทรีย์ เช่น As(III) และ As(VI) ปนเปื้อนอยู่ด้วยจะไม่รบกวนการวิเคราะห์หาปริมาณ DMA และ MMA เนื่องจากสารหนูอินทรีย์เมื่อเกิดไฮไดรต์แล้วจะอยู่ในรูปของ AsH_3 และถูกแยกออกจาก DMA และ MMA อย่างสมบูรณ์ด้วย GC (Pantsar-Kallio & Korpela, 2000)

ตารางที่ 3 แสดงความเข้มข้นของสารหนูอินทรีย์ในน้ำตัวอย่าง (n=3)

ชนิดสารที่พบ	ความเข้มข้นของสารที่พบ(ไมโครกรัมต่อลิตร)
DMA ในน้ำตัวอย่าง	1.12±0.10
MMA ในน้ำตัวอย่าง	2.20±0.09

4. บทสรุป

ได้เสนอวิธีการวิเคราะห์ Dimethylarsenate และ Monomethylarsonate ในน้ำ โดยการเตรียมอนุพันธ์ไฮโดรด์สกัดและเพิ่มความเข้มข้นด้วยเทคนิค purge and trap แยกและวิเคราะห์ปริมาณด้วย gas chromatography-mass spectrometry สามารถแยกสาร 2 ชนิด ได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลา 5 นาที จากสภาวะที่เหมาะสมได้ ซีดจำกัดการตรวจวัดขีดจำกัดการหาปริมาณมีค่า 0.05-0.02 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 0.17-0.05 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ ความเที่ยงอยู่ในช่วง 2.34-19.12% โดยวิธีการที่นำเสนอนี้เป็นวิธีที่รวดเร็ว และมีสภาพไวในการตรวจวัดที่ดี เหมาะในการนำไปประยุกต์ใช้วิเคราะห์หาปริมาณสารหนูอินทรีย์ในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัยจากทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงินรายได้เงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ 2557 และขอขอบคุณภาคีวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สถานที่ในการทำงานวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- Anawar, H. M. (2012). Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 88, 30-42.
- AOAC international. (1993). AOAC[®] peer-verified method program: manual on policies and procedures. United States of America.
- Baig, J. A., Kazi, T. G., Shah, A. Q., Arain, M. B., Afridi, H. I., Kandhro, G. A., Khan, S. (2009). Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique. *Analytica Chimica Acta*, 651, 57-63.
- Claussen, F. A. (1997) Arsenic apeciation of aqueous environmental samples by derivatization with thioglycolic acid methylester and capillary gas-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, 35(12), 568-572.
- Kazi, T. G., Arain, M. B., Baig, J. A., Jamali, M. K., Afridi, H. I., Jalbani, N., Sarfraz, R. A., Niaz, A. (2009). The correlation of arsenic levels in drinking water with the biological samples of skin disorders. *Science of the Total Environment*, 407 (3), 1019-1026
- Killelea, D. R., and Aldstadt, J., H. (2001). Solid-phase microextraction method for gas chromatography with mass spectrometric and pulsed flame photometric detection: studies of organoarsenic speciation. *Journal of Chromatography A*, 918, 169-175.
- Kösters, J., Diaz-Bone, R. A., Planer-Friedrich, B., Rothweiler, B., Hirner, A. V. (2003). Identification of organic arsenic, tin, antimony and tellurium compounds in environmental samples by GC-MS. *Journal of Molecular Structure*, 661-662, 347-356.
- Lehmann, E. L., Fostier, A. H., and Arruda, M. A. Z. (2013). Hydride generation using a metallic atomizer after microwave-assisted extraction for inorganic arsenic speciation in biological samples. *Talanta*, 104, 187-192.
- Mester, Z., and Pawliszyn, J. (2000). Speciation of dimethylarsinic acid and monomethylarsonic acid by solid-phase microextraction-gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 873, 129-135.
- Milstein, L. S., Essader, A., Pellizzari, E. D., Fernando, R. A. and Akinbo, O. (2002). Selection of suitable mobile phase for the speciation of four arsenic compounds in drinking water samples using ion-exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environment International*, 28, 277-283.

- Nam, S. H., Oh, H. J., Min, H. S. and Lee, J. H. (2010). A study on the extraction and quantitation of total arsenic and arsenic species in seafood by HPLC-ICP-MS. *Microchemical Journal*, 95, 20-24.
- Namera, A., Takeuchi, A., Saito, T., Miyazaki, S., Oikawa, H., Saruwatari, T., and Nagao, M. (2012). Sequential extraction of inorganic arsenic compounds and methyl arsenate in human urine using mixed-mode monolithic silica spin column coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 35(18), 2506-2513.
- Odanaka, Y., Tsuchiya, N., Matano, O., and Goto, S. (1983). Determination of inorganic arsenic and methylarsenic compounds by gas chromatography and multiple ion detection mass spectrometry after hydride generation-heptane cold trap. *Analytical Chemistry*, 55(6), 929-932.
- Pantsar-Kallio, M., and Korpela, A. (2000). Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 410(1-2), 65-70.
- Pergantis, S. A., Winnik, W., Heithmar, E. M., and Cullen W. R. (1997). Investigation of arsine-generating reactions using deuterium-labeled reagents and mass spectrometry. *Talanta*, 44, 1941-1947.
- Rahman, M. A., Hasegawa, H. and Lim, R. P. (2012). Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. *Environmental Research*, 116, 118-135.
- Ronkart, S. N., Laurent, V., Carbonnelle, P., Mabon, N., Copin, A. and Barthélemy, J. P. (2007). Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAA(V), DMAA(V) and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS. *Chemosphere*, 66, 738-745.
- Takeuchi, A., Namera, A., Kawasu, Y., Imanaka, T., Sakui, N., Ota, H., Endo, Y., Sumino, K., and Endo, G. (2012). Development of an analytical method for the determination of arsenic in urine by gas chromatography-mass spectrometry for biological monitoring of exposure to inorganic arsenic. *Journal of Occupational Health*, 54 (6), 434-440.
- Tuzen, M., Saygi, K. O., Karaman, I. and Soylak, M. (2010). Selective speciation and determination of inorganic arsenic in water, food and biological samples. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 41-46.
- Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Mendil, D. and Soylak, M. (2010). Determination of As(III) and As(V) species in some natural water and food samples by solid-phase extraction on *Streptococcus pyogenes* immobilized on Sepabeads SP 70 and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1393-1398.
- WHO. (1996). Arsenic Compounds Environmental Health Criteria 224 2nd ed. World Health Organisation, Geneva.
- Yoshida, T., Yamauchi, H. and Sun, G. F. (2004). Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose response relationships in review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198, 243-252.