

สภาวะที่เหมาะสมในการหาปริมาณไดเมทิลอาร์ซีเนตและโมโนเมทิลอาร์ซีเนต
โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี

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

มนีนุช พลละสุข¹, วรณรัตน์ สุทธิประภา¹, และ อภิญญา นวคุณ^{1*}
Maneenuch Phalasuk¹, Wannarat Suttiprapa¹ and Apinya Navakhun^{1*}

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

ได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ไดเมทิลอาร์ซีเนตและโมโนเมทิลอาร์ซีเนตในน้ำโดยใช้เทคนิคเพอร์จแอนด์แทรป แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี การศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือเวลาในการเพอร์จ 2 นาที อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมสำหรับการไล่สาร 200 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ถ่ายเทความร้อน 120 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการไล่สาร 250 องศาเซลเซียสและเวลาในการไล่สาร 3 นาที ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมนี้พบว่าขีดจำกัดการตรวจวัดและขีดจำกัดการหาปริมาณมีค่า 0.05-0.02 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 0.17-0.05 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ ความเที่ยงอยู่ในช่วง 2.34-19.12% (n=10)

คำสำคัญ : ไดเมทิลอาร์ซีเนต / โมโนเมทิลอาร์ซีเนต / 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

ปัจจุบันสารหนูในสิ่งแวดล้อมจะอยู่ในรูปของสารอนินทรีย์ (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) องค์การอนามัยโลกและองค์กรคุ้มครองสิ่งแวดล้อมสหรัฐอเมริกาได้กำหนดปริมาณสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำดื่มไม่เกิน 10 ไมโครกรัมต่อลิตร (WHO, 1996) อย่างไรก็ตามไม่มีมาตรฐานค่า DMA และ MMA ในน้ำดื่ม แต่ก็มีรายงานการศึกษาสารหนูอินทรีย์ในน้ำดื่มซึ่งพบ DMA มีค่าอยู่ในช่วง 0.97 – 1.44 ไมโครกรัมต่อลิตร แต่ไม่พบ MMA (Milstein, 2002) เนื่องจากสารหนูอินทรีย์สามารถเปลี่ยนเป็นสารหนูอนินทรีย์ได้และความเป็นพิษจะขึ้นกับชนิดของสารหนู (Rahman, Hasegawa, & Lim, 2012) การรายงานค่าสารหนูแต่ละชนิด (arsenic speciation) จึงมีความสำคัญในการบอกความเป็นพิษที่แท้จริงของสารหนู ปัจจุบันนิยมใช้เทคนิคไฮโดรเจนอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโตรโฟโตเมทรี (Tuzen et al., 2010, Uluozlu et al., 2010) แต่จะวิเคราะห์ในรูปสารหนูรวม (total arsenic) เท่านั้น เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวที่ต่อกับอินดักทีฟลิคิปปิเปิลพลาสมาแมสสเปกโตรเมทรี (LC-ICP-MS) (Nam et al., 2010, Ronkar et al., 2007) สามารถวิเคราะห์ชนิดของสารหนูได้แต่ต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพงสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบสารหนูด้วยเทคนิค GC จำเป็นต้องเปลี่ยนอนุพันธ์สารหนูให้เป็นสารที่ระเหยง่ายและทำการสกัดก่อนวิเคราะห์ โดยวิธีเอเจนต์ที่นิยมใช้ได้แก่กลุ่ม thiol เช่น 2,3-dimercap-1-propanol (Namera et al., 2012 และ Takeuchi et al., 2012) หรือ 1,3-propanedithiol (Killelea, & Aldstadt, 2001) ซึ่งวิธีเอเจนต์กลุ่ม thiol ไม่เสถียรและมีกลิ่นรุนแรง 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 ($-80^{\circ}C$) ซึ่งให้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำกว่าการใช้อนุพันธ์ที่มีขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตาม arsine เป็นสารพิษที่ระเหยง่ายมากทำให้เกิดการสูญเสียระหว่างกระบวนการวิเคราะห์ได้ ในกระบวนการสกัดจับมีขั้นตอนที่ยุ่งยากและผู้วิเคราะห์ต้องมีความชำนาญสูง ในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้เทคนิค purge and trap ที่ต่อโดยตรงกับ GC ซึ่งเหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารที่มีจุดเดือดต่ำ ช่วยลดการสูญเสียของสารระหว่างการวิเคราะห์และสามารถเพิ่มความเข้มข้นสารก่อนการวิเคราะห์ได้ ในการพัฒนาวิธีการหาปริมาณ DMA และ MMA โดยเตรียมอนุพันธ์ด้วย tetrahydroborate สกัดและเพิ่มความเข้มข้นด้วย Purge and Trap และวิเคราะห์ด้วย GC-MS ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของสารหนูอินทรีย์ได้ในระดับไมโครกรัมต่อลิตร

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) กรดคาโคไดลิดหรือไดเมทิลอาร์ซีน (DMA) (TCl, Japan) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (APS Ajax Finechem, Australia) กรดไฮโดรคลอริก (Carlo Erba, German) โซเดียมเตตระไฮโดรโบเรต ($NaBH_4$) (TCl, 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 ไมโครกรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.64 โมลต่อลิตรปริมาตร 10 มิลลิตร และฉีดสารละลาย $NaBH_4$ 0.6% w/v ที่ละลายใน NaOH 0.1%

เพื่อรักษาความเสถียรของ NaBH_4 โดยฉีดสารละลาย NaBH_4 ปริมาตร 1 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายของ NaBH_4 0.05% w/v ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเกิดไฮโดรคาร์บอนของสารหนู (Pantsar-Kallio & Korpela, 2000 และ Lehmann, Fostier, Arruda, 2013) ศึกษาสภาวะของ purge and trap ที่ให้พื้นที่พีคมากที่สุด โดยสภาวะที่ศึกษาได้แก่ เวลาในการเพอร์จ (Purge time) อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมสำหรับการไล่สาร (Desorb flow rate) อุณหภูมิที่ถ่ายเทความร้อน (Transfer line temperature) อุณหภูมิในการไล่สาร (Desorb temperature) และเวลาในการไล่สาร (Desorb time) เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมแล้วศึกษาความน่าเชื่อถือของวิธีการวิเคราะห์โดยการศึกษาคัดจำกัการตรวจวัด คัดจำกัการหาปริมาณและความเที่ยง โดยสภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ในการแยกสารละลายผสมระหว่าง DMA และ MMA คือ อุณหภูมิการฉีดสาร 200 องศาเซลเซียส แก๊สดำพาใช้แก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิดีเทคเตอร์ 250 องศาเซลเซียส โปรแกรมอุณหภูมิจำกัดการตั้งอุณหภูมิแบบขั้นบันไดโดยตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียสคงที่เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึง 100 องศาเซลเซียสและเพิ่มอุณหภูมิจนเป็น 200 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 50 องศาเซลเซียสต่อนาทีและคงที่เป็นเวลา 2 นาที ในส่วนของแมสสเปกโตรมิเตอร์ใช้โหมด SIM ในการวิเคราะห์ซึ่ง m/z ที่เลือกของ DMA คือ 75, 90, 106 และ MMA คือ 76, 90, 92

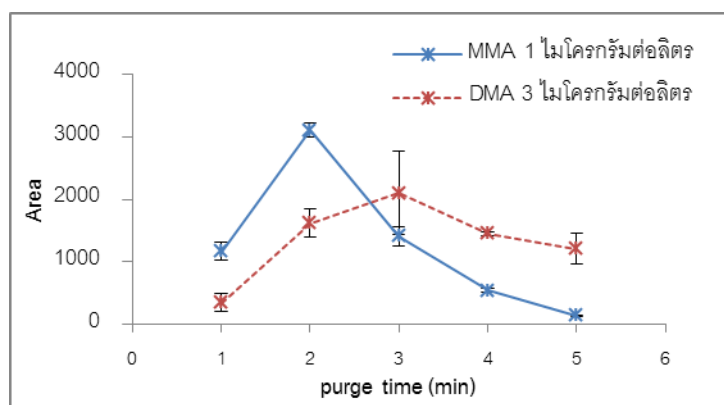
ตัวอย่างน้ำผิวดินเก็บจากคลองสาธารณะบริเวณเทศบาลเมืองมาบตาพุด จังหวัดระยอง โดยเก็บน้ำตัวอย่างในขวดโพลีเอทิลีนแซนในน้ำแข็งระหว่างเดินทางและเก็บในตู้แช่ (-20 องศาเซลเซียส) ก่อนการวิเคราะห์ ในการวิเคราะห์จะนำตัวอย่างน้ำมาตั้งไว้ให้ละลายที่อุณหภูมิห้อง กรองน้ำตัวอย่างด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 แล้วทำการวิเคราะห์ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลอง

3. ผลและอภิปราย

ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณสารหนู ได้แก่ DMA และ MMA โดยการเตรียมอนุพันธ์ไฮโดรคาร์บอนด้วย purge and trap ต่อเข้ากับ gas chromatography-mass spectrometry โดยพิจารณาจากพื้นที่พีคที่สูงที่สุดซึ่งสภาวะที่ศึกษามีดังนี้

3.1 Purge time

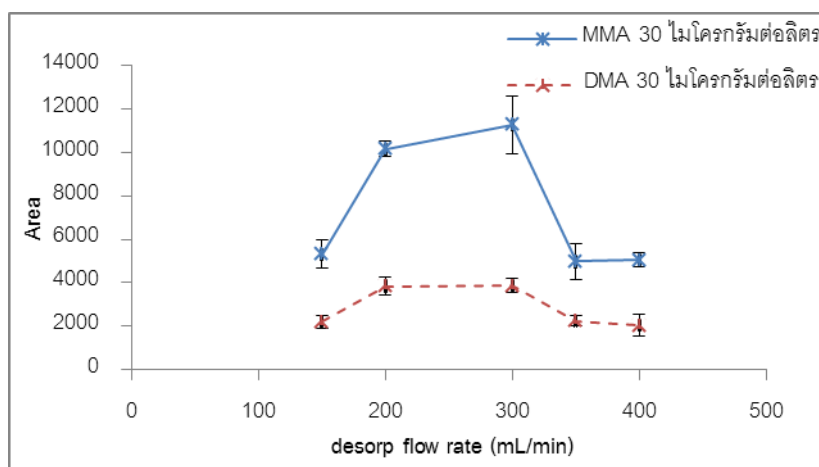
จากการศึกษา purge time ที่ 1- 5 นาที ของสารผสมของ DMA และ MMA ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.64 โมลต่อลิตรปริมาตร 10 มิลลิลิตร ผสมกับ 0.6% NaBH_4 ใน 0.1% NaOH 1 มิลลิลิตร จากรูปที่ 1 พบว่า เมื่อ purge time มากทำให้พื้นที่พีคมีค่าลดลง เนื่องจากไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกันเองกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนทำให้ไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ในการทำอนุพันธ์กับสารหนูลดลงพื้นที่พีคที่ได้จึงลดลงเมื่อเวลามากขึ้น (Anawar, 2012) ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมคือ purge time ที่ 2 นาทีเพราะค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าต่ำและพื้นที่พีคมีค่ามาก



รูปที่ 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

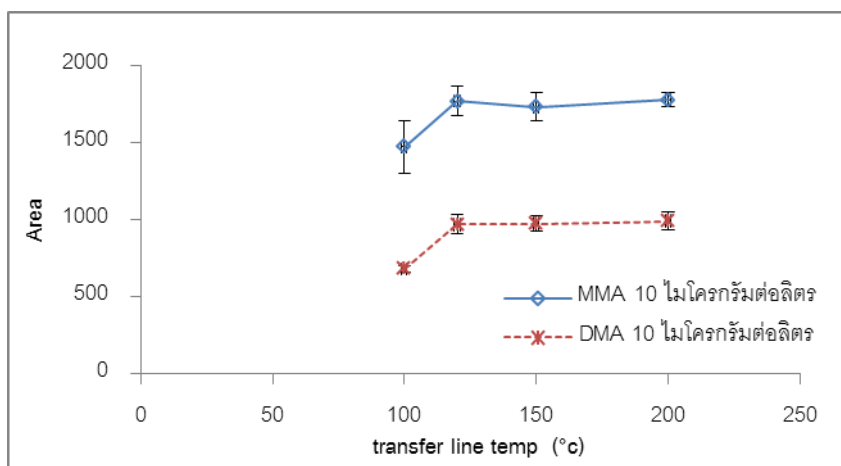
จากการศึกษา desorb flow rate ที่ 150-400 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าที่ desorb flow rate ที่ 200 และ 300 มิลลิลิตรต่อนาที มีค่าพื้นที่ที่คสูงใกล้เคียงกัน ซึ่งใน desorb flow rate อื่น ๆ มีค่าพื้นที่ที่คที่น้อยดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมคือ desorb flow rate ที่ 200 มิลลิลิตรต่อนาที เพราะให้ค่าพื้นที่ที่คที่สูง ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำและไม่สิ้นเปลืองแก๊สเมื่อเทียบกับที่ 300 มิลลิลิตรต่อนาทีดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง desorb flow rate กับ พื้นที่ที่ค, 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 เพราะเป็นอุณหภูมิที่เพียงพอสำหรับการทำให้สารกลายเป็นไอได้ทั้งหมดจึงไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่านี้ดังรูปที่ 3

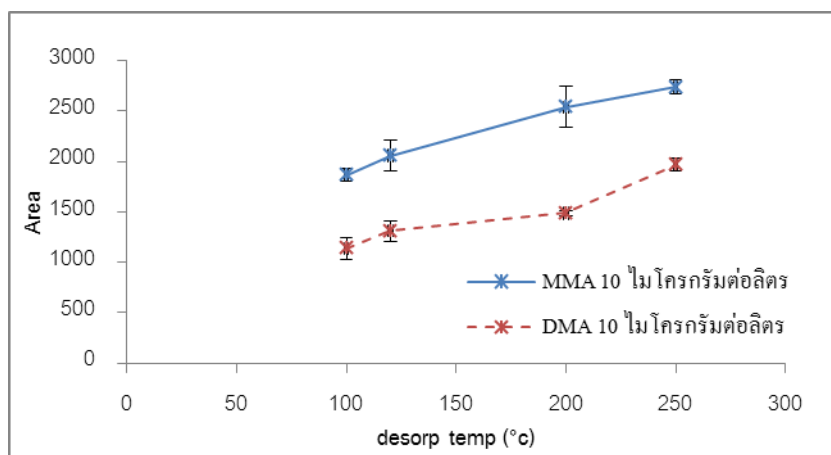


รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง transfer line temperature กับ พื้นที่ที่คได้พืค, purge time 2 นาที, desorb flow rate 200 mL/min, desorb temperature 250 °C, desorb time 2 นาที

3.4 Desorb temperature

จากการศึกษา desorb temperature ที่ 100-250 องศาเซลเซียส พบว่า desorb temperature ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการวิเคราะห์เพราะให้ค่าพื้นที่ที่คสูงที่สุดดังรูปที่ 4 ทั้งนี้เนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูงจะทำให้อนุพันธ์ของ DMA และ MMA

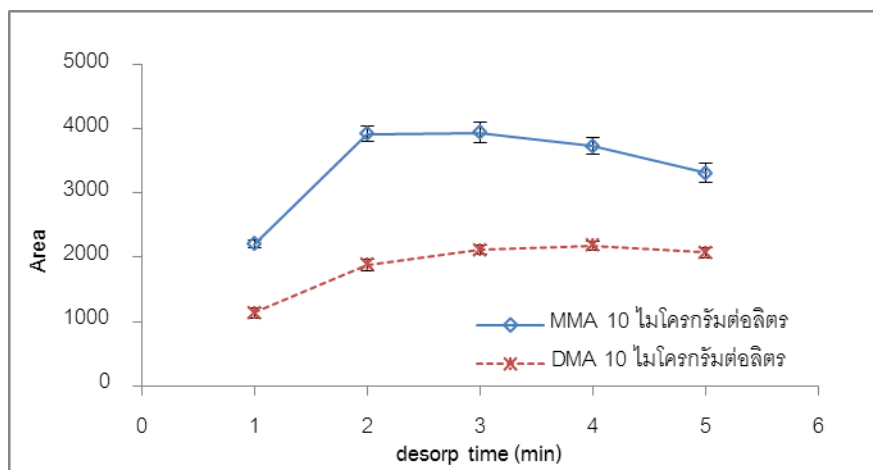
ถูกปลดปล่อยออกจาก trap ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ เพราะที่อุณหภูมิสูงการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารที่วิเคราะห์กับอนุภาคภายใน trap ทำได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ จากรูปจะเห็นว่ายิ่งอุณหภูมิมากขึ้นพื้นที่ที่ได้พีคก็มากตามไปด้วยเช่นกันแต่ไม่ได้ทำการศึกษาต่อเพราะว่าที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 250 องศาเซลเซียสเกินขีดจำกัดการทำงานของเครื่องมือ



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

3.5 Desorb time

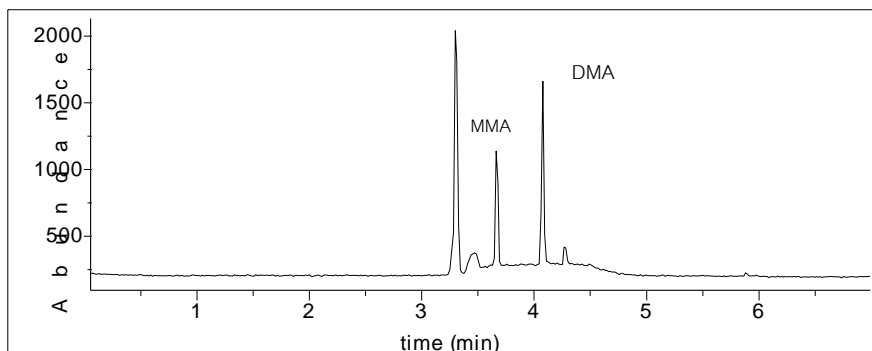
จากการศึกษา desorb time ที่ 1-5 นาที พบว่า desorb time ที่ 2, 3 และ 4 นาที ไม่มีความแตกต่างกันเนื่องจากสารตัวอย่างถูกแก๊สเฉื่อยพาออกมาจาก trap จนหมดแล้วทำให้พื้นที่พีคในการวิเคราะห์ก็ใกล้เคียงกัน ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสม คือ desorb time ที่ 3 นาที เพราะมีค่าพื้นที่พีคมากกว่าค่าอื่นเล็กน้อย และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ต่ำดังรูปที่ 5



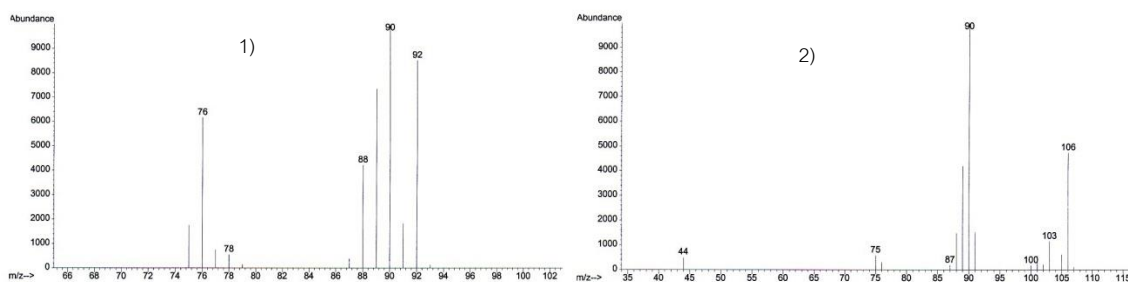
รูปที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง desorb time กับ พื้นที่พีค, purge time 2 นาที, desorb flow rate 200 mL/min, transfer line temperature 120 °C, desorb temperature 250 °C

ตัวอย่างโครมาโทแกรมภายใต้สภาวะที่เหมาะสมแสดงดังรูปที่ 6 และแมสสเปกตรัม ดังรูปที่ 7 โดยวิธีนี้สามารถแยก DMA และ MMA ออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลาน้อยกว่า 5 นาที เนื่องจากวิธีนี้ใช้การเตรียมอนุพันธ์ไฮโดรคิที่มีจุดเดือดต่ำกว่าอนุพันธ์ชนิดอื่น ทำให้ใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่าวิธีอื่น (Namera et al., 2012, Killelea, & Aldstadt, 2001 และ Mester & Pawliszyn, 2000) และจาก

แมสสเปกตรัมที่ได้จากพีคของ MMA และ DMA (ดังรูปที่ 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 สำหรับการวิเคราะห์ MMA คือ 76 (HAs^+), 90(CH_3As^+), 92 (molecular mass ของ CH_3AsH_2) และสำหรับการวิเคราะห์ DMA คือ 75(As^+), 90(CH_3As^+), 106(molecular mass ของ $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$)

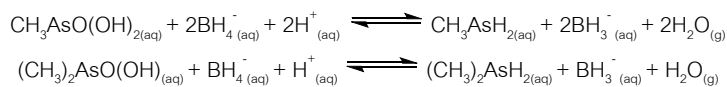


รูปที่ 6 โครมาโทแกรมการแยก MMA 1 ไมโครกรัมต่อลิตรและ DMA 3 ไมโครกรัมต่อลิตรภายใต้สภาวะที่เหมาะสม



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

สำหรับการปฏิบัติการเตรียมอนุพันธ์ไฮโดรด์ของสาร 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 ปฏิกริยาแสดงดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 ปฏิกริยาการเตรียมอนุพันธ์ไฮโดรด์ของ 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	ความเข้มข้นของสารละลาย มาตรฐาน (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 เนื่องจากสารหนูอินทรีย์เมื่อเกิดไฮไดรด์แล้วจะอยู่ในรูปของ AsH₃ 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 โดยการเตรียมอนุพันธ์ไฮไดรด์สกัดและเพิ่มความเข้มข้นด้วยเทคนิค purge and trap แยกและวิเคราะห์ปริมาณด้วย gas chromatography-mass spectrometry สามารถแยกสาร 2 ชนิดได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลา 5 นาที จากสภาวะที่เหมาะสมได้ ขีดจำกัดการตรวจวัดขีดจำกัดการหาปริมาณมีค่า 0.05-0.02 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 0.17-0.05 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ ความเที่ยงอยู่ในช่วง 2.34-19.12% โดยวิธีการที่นำเสนอนี้เป็นวิธีที่รวดเร็วและมีสภาพไวในการตรวจวัดที่ดี เหมาะในการนำไปประยุกต์ใช้วิเคราะห์หาปริมาณสารหนูอินทรีย์ในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัยจากทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงินรายได้เงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ 2557 และขอขอบคุณภาควิชาเคมี 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 organoarsenical 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.