



รายงานฉบับสมบูรณ์

การเตรียมอนุพันธ์ในคราวเดียวกันด้วยโซเดียมเตตระอีไทลโบเรตเพื่อการศึกษา

สปีชีส์ของสารประกอบโลหะอินทรีย์บางชนิดในตะกอนดิน

(Simultaneous derivatization by ethylation with sodium tetraethylborate for
the speciation of some organometallics in sediment)

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิไลรัตน์ ชีวะเศรษฐกรรม

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้เสร็จสิ้นลงได้ด้วยความช่วยเหลือของหลายฝ่าย ผู้วิจัยขอขอบคุณทุกฝ่ายดังนี้ ฝ่ายวิชาการ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่ได้เล็งเห็นถึงความสำคัญของการศึกษาวิจัยทางเคมีวิเคราะห์และสิ่งแวดล้อม โดยได้ให้การสนับสนุนทุนวิจัย รวมทั้งขอขอบคุณผู้ทรงคุณวุฒิและเจ้าหน้าที่ของฝ่ายวิชาการ โดยเฉพาะคุณพรพิมล กิตติมศักดิ์ที่ได้กรุณาช่วยประสานงานต่าง ๆ จนโครงการนี้เสร็จลุล่วง ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์และสถานที่ที่ใช้ในการทำวิจัย สุดท้ายขอขอบใจนักศึกษาทุกคนที่มีส่วนร่วมช่วยในการเก็บ การเตรียมและวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยเฉพาะนางสาวระเบียบ สุวรรณเพชร และนางสาวหัตถิณี สังข์แก้วที่ได้ทุ่มเทความตั้งใจในการร่วมศึกษาอย่างเต็มที่

วิไลรัตน์ จีวะเศรษฐกรรม

หัวหน้าโครงการฯ

Executive summary

Title: Simultaneous derivatization by ethylation with sodium tetraethylborate for the speciation of some organometallics in sediment

Head of Research Project: Asst. Prof. Dr. Wilairat Cheewasedtham
Department of Science, Faculty of Science and Technology,
Prince of Songkla University, Pattani campus
Pattani, 94000

INTRODUCTION

The anthropogenic use of trisubstituted organotins such as tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPhT) accounts for the largest proportion of free organotins in the environment. TBT is used as antifouling agent and can induce toxicity to some non-target organisms, particularly shellfish (Gibbs, *et al.*, 1987). TPhT is mainly used in agriculture as a fungicide but is also an active ingredient in anti-fouling paint. However the use of TPhT is not as strictly regulated as TBT although it may induce a similar level of toxicity (Horiguchi, *et al.*, 1997). Among the methods for determination of organotins in sediments, ethylation with NaBEt₄ and analysis by GC-MS has been recommended, as it did not appear to suffer from interferences present in the sediment extracts as was found when using hydride generation with NaBH₄ (Ashby and Craig, 1991). This study was investigated the possibility of *in-situ* ethylation for both butyltin and phenyltin compounds in sediment simultaneously. The possibility of using GC-FID in organotins analysis was also investigated.

METHODOLOGY

Preparation and derivatisation of butyltin and phenyltin compounds. The ethylated organotins at concentrations of 0, 5, 10, and 15 ng μL^{-1} were prepared by adding 0, 25, 50, and 75 μL of each organotin (1000 ng μL^{-1} as compound in ethanol) into 5 ml of double distilled water in a 30-mL polycarbonate centrifuge tube with screw cap. The ethylation and extraction were then performed as described by Ritsema *et al.* (1998). Each concentration was prepared in duplicate and had Tetra butyltin (Tetra-BT) as internal standard in every tube. After that the mixed ethylated organotins in hexane were analysed by GC-FID. Ratio of peak area of each ethylated organotin compound to peak area of Tetra-BT and its concentration were used to construct the calibration curve. The mass spectrum of each organotin compound was also studied.

GC-FID conditions. A Hewlett-Packard model 6890 Plus (USA) with a CPB-5 (5% methylsiloxane 25.0 m x 220 μm x 0.25 μm) column and flame ionization detector (FID) was employed in this study. The injector and detector were kept at 250°C and the column oven was first maintained at 125°C for 1 min then the oven temperature was programmed at a rate of 25°C min^{-1} to 275°C and held at this final temperature for 20 min. Injection volume was 1 μL .

GC-MS conditions. A Hewlett-Packard (Avondale, PA) model G1800A GCD consisting of a gas-chromatography model 5890 coupled with an electron ionization detector (EID), was used for this study. Chromatographic separations were made on a 0.25-mm i.d. x 30 m capillary column coated with HP-5 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone). The injector and detector were kept at 250°C and the column oven was first maintained at 125°C for 1 min then the oven temperature was programmed at a rate of 20°C min^{-1} to 250°C and held at this final temperature for 1 min. Helium gas (99.999%) was used as the carrier and purge gas.

***in-situ* ethylation of butyl- and phenyltin compounds in bay sediment.** The method for determination of butyl- and phenyltin compounds in sediments was modified from that of Ritsema *et al.* (1998) and carried out as follow. First wet sediment was sieved through a 1-mm stainless steel sieve before weighing. Two portions (8-10 g) were weighed in a 30-mL polycarbonate centrifuge tube with screw cap, for the control blanks and a further three portions for the recovery tests after addition of the spikes. Spiked sediment was prepared by adding 25 μL of 1000 μg (as compound) mL^{-1} of each organotin compound, DBT, TBT, TPhT and Tetra-BT as internal standard. The spiked sediment was kept overnight in the refrigerator at 4°C before derivatisation the next day. The derivatisation was performed by adding 5 ml of hexane to each tube and mixed thoroughly. Glacial acetic acid was then added to each tube, mixed thoroughly and left for 10 min. After that 15 ml of methanol was added and mixed thoroughly in order to perform the ethylation at pH 4.5. This mixture was left for half an hour on

the mechanical shaker before adding 1 ml of 2% aqueous NaBEt₄ and agitating vigorously with the vortex mixer for 1 min. This procedure was repeated again, twice. It was then centrifuged at 4,000 rpm (1,610 g) for 10 min before an aliquot of the hexane phase in the upper layer was transferred to a glass vial and stored in the refrigerator. Ethylated organotin compounds in the hexane phase were analysed by injecting 5 µl with the same GC-MS conditions as described above. Ratio of peak area of each ethylated organotin compound to peak area of Tetra-BT was compared to these for standard solutions of organotin compounds, which had been derivatised and analysed by the same method. Both dibutyl- and tributyltin concentration in PACS-2 marine sediment reference material and the %recovery of the studied method were also investigated. Sediments collected from Pattani Bay, Pattani Thailand were analysed in order to study the concentration levels of dibutyltin, tributyltin and phenyltin compounds by using the *in-situ* ethylation method.

RESULTS AND DISCUSSION

The chemical analysis of butyl- and phenyltin compounds. Derivatisation of butyl- and phenyltin compounds by ethylation with sodium tetraethylborate was found reproducible, quick and reliable. Using sodium tetraethylborate was also found less time consuming and convenient than using Grignard reagent, which was also try in the beginning of the study. Using gas-chromatography coupled with mass-spectrometry, a mass spectrum was obtained which confirming the speciation of butyl- and phenyltin compounds. The mass spectra of all ethylated phenyltin compounds are in good agreement with those of Ashby and Craig (1991). The most important aspects of the mass spectrum for all organotin compounds are the mass fragments of tin at m/z 120 and tin attached with different organic groups. No molecular ion of any ethylated organotin was found. A mass spectrum showing signal at m/z 77 or 78 of phenyl-group could be used to distinguish phenyltin compound from butyltin compound which have no a phenyl mass spectrum at that m/z. The characteristic mass of the fragments of each compound is shown in Table 1.

Table 1 The characteristic mass of the fragments of ethylated organotin compounds
(The m/z used in quantification is underlined).

Ethylated organotin compounds	Retention time (min)	m/z
DBT.Et ₂	2.85	55 (C ₄ H ₉ -), 120 (Sn ⁺), <u>149</u> ((C ₂ H ₅ -)Sn ⁺), <u>207</u> ((C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅ -)Sn ⁺) and 263 ((C ₄ H ₉) ₂ (C ₂ H ₅ -)Sn ⁺)
TBT.Et	3.66	55 (C ₄ H ₉ -), <u>120</u> (Sn ⁺), 151 ((C ₂ H ₅ -)Sn ⁺), 177 ((C ₄ H ₉ -)Sn ⁺), <u>207</u> ((C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅ -)Sn ⁺), 263 ((C ₄ H ₉) ₂ (C ₂ H ₅ -)Sn ⁺) and 291 ((C ₄ H ₉) ₃ Sn ⁺)
TPhT.Et	7.45	77(C ₆ H ₅ -), 120 (Sn ⁴⁺ -), 197 ((C ₆ H ₅)Sn ³⁺) and <u>351</u> ((C ₆ H ₅) ₃ Sn ⁺)

Table 2 Concentration of organotins found in sediment around Pattani Bay, Pattani Thailand (µg as compound in 1-g dry sediment)

Sampling Stations	E	N	Water Depth (cm)	Concentration found (µg g ⁻¹ dry weight)		
				DBT	TBT	TPhT
1. PSU, Pattani campus	101°13'	6°54'	298	nd	nd	nd
2. Ban Rusamilae	101°13'	6°52'	125	nd	10.68	nd
3. Laem Tachee	101°14'	6°55'	221	nd	7.48	nd
4. Laem Pho	101°15'	6°56'	201	nd	11.6	1.45
5. Ban Budi	101°17'	6°56'	117	nd	nd	nd
6. Ban Samilae	101°19'	6°54'	105	nd	nd	nd
7. Ban Datho	101°20'	6°54'	85	nd	nd	nd
8. Ban Tanyong-lulo	101°19'	6°53'	94	nd	7.84	nd
9. Ban Laem Nok	101°18'	6°5'	117	nd	nd	nd

nd = non- detectable

CONCLUSIONS

Organotins analysis by *in-situ* ethylation with NaBEt₄ and analysis by GC-MS was shown to be reliable, reproducible and accurate and was not in practice subject to interference by contaminants in the sediment samples. It is also easily to carry out, but care must be taken at a number of points. The recovery of butyltins from sediment showed satisfied results for DBT and TBT. This method is most suitable for organotins analysis when the question of speciation is in doubt, for example in the study of degradation and transformation of organotins.

บทคัดย่อ

ได้ทำการศึกษาการวิเคราะห์หาสารประกอบดีบุกอินทรีย์ (Organotin compounds, $R_nSn.X_{4-n}$) ได้แก่ ไตรบิวทิลทิน (Tributyltin, TBT), ไดบิวทิลทิน (Dibutyltin, DBT) และไตรฟีนิลทิน (Triphenyltin, TPhT) ในตะกอนดินจากอ่าวปัตตานี จังหวัดปัตตานี โดยสารทั้งกลุ่มบิวทิลและฟีนิลทินจะถูกเตรียมให้อยู่ในรูปของสารประกอบเอทิลอัลคิลทิน ($R_nSn.Et_{4-n}$) โดยทำปฏิกิริยาโดยตรงในตัวอย่างด้วยสารโซเดียมเตตระเอทิลโบเรต (Sodium tetraethylborate, $NaBEt_4$) ก่อนทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID และ GC-MS การทำปฏิกิริยาการเติมหมู่เอทิลโดยตรง (*In-situ* ethylation) พบว่าเป็นเทคนิคหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดินทั้งนี้เนื่องจากเป็นเทคนิคที่รวดเร็วและให้ประสิทธิภาพที่สม่ำเสมอ จากการศึกษาพบขีดจำกัดของการวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดินเท่ากับ 0.01 ไมโครกรัมต่อกรัม น้ำหนักแห้ง และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ TBT DBT และ TPhT เท่ากับ 0.36, 0.39 และ 0.24 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ จากการวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดินพบ TBT ในอ่าวปัตตานีบริเวณบ้านรูสะมิแล แหลมตาชี แหลมโพธิ์ และบ้านตันหยงลูโละ ที่ความเข้มข้น 10.68, 7.48, 11.6 และ 7.48 ไมโครกรัมต่อกรัม น้ำหนักแห้ง สำหรับบิวทิลทินในตะกอนดินจากทุกสถานีอยู่ต่ำกว่าระดับการตรวจวัด ส่วน ไตรฟีนิลทินตรวจพบในตะกอนดินจากแหลมโพธิ์เพียงจุดเดียวที่ความเข้มข้น 1.45 ไมโครกรัมต่อกรัม น้ำหนักแห้ง นอกจากนี้ได้ศึกษาการเติมผงทองแดงลงในสารสกัดก่อนฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ผลการศึกษาพบว่าสามารถช่วยลดสัญญาณการรบกวนได้

Abstract

The determination of organotin compounds ($R_n\text{Sn.X}_{4-n}$): tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and triphenyltin (TPhT) compounds in sediments from Pattani Bay, Pattani, Thailand was studied. Both butyl- and phenyltin compounds were derivatised as ethylated alkyltin ($R_n\text{Sn.Et}_{4-n}$) by *in-situ* ethylation with sodium tetraethylborate (NaBEt_4) before injection into GC-FID and GC-MS. The *in-situ* ethylation was found to be one of the most efficient techniques for organotins in sediments as it is rapid and reliable. The limit of determination of organotins in sediment is $0.01\mu\text{g g}^{-1}$. Detection limit of TBT, DBT and TPhT determination using GC-FID, was found to be 0.36, 0.39 and $0.24\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. TBT was found in Pattani bay near Ban Rusamilae, Laemtachee, Leam Pho and Ban Tanyong-lulo at the concentration of 10.68, 7.48, 11.6 and $7.48\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. No dibutyltin compound was detected in any sediment sample. Triphenyltin compound was detected in sediment at only one sampling site, Leam pho, at the concentration of $1.45\mu\text{g g}^{-1}$. Moreover adding copper powder in extracts before injection into GC was studied, it was found to reduce interference signal.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
Executive summary	ii-iv
บทคัดย่อ	v - vi
1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 การตรวจสอบเอกสารที่เกี่ยวข้อง	2
2 วิธีการศึกษา	9
2.1 การเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่แอลคิลเพื่อวิเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ในคราวเดียวกัน ในตะกอนดิน	9
2.2 การวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลด้วยเทคนิค GC	9
2.2.1 การวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังการเติมหมู่เอซิลด้วยเครื่อง GC-FID	9
2.2.2 การวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังการเติมหมู่เอซิลด้วยเครื่อง GC-ECD	10
2.3 การศึกษาการเตรียมอนุพันธ์ของสารมาตรฐานของสารประกอบดีบุกอินทรีย์	11
2.3.1 การศึกษากราฟมาตรฐานของอนุพันธ์เอซิลของสารประกอบดีบุกอินทรีย์	11
2.3.2 การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์อนุพันธ์เอซิลของสารประกอบดีบุกอินทรีย์	12
2.4 การวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์ในสารที่สกัดได้จากตะกอนดินด้วยเทคนิค GC-FID	12
2.5 การวิเคราะห์สารมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ในตะกอนดินบริเวณอ่าวปัตตานี	13
2.6 การศึกษาการใช้ผงทองแดงเพื่อลดสัญญาณรบกวนการวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์ในสารสกัด จากตะกอนดินจากทะเล	16
3 ผลการศึกษา	17
3.1 ผลการเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่แอลคิลเพื่อวิเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ในตะกอนดิน ในคราวเดียวกัน	17
3.2 ผลการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลด้วยเทคนิค GC	17
3.2.1 ผลการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังการเติมหมู่เอซิลด้วยเครื่อง GC-FID	17

สารบัญ

	หน้า
3.2.2 ผลการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังผ่านการเติมหมู่เอธิลด้วยเครื่อง GC-ECD	19
3.3 ผลการศึกษาการเตรียมอนุพันธ์เอธิลของสารมาตรฐานของสารประกอบไดบุกอินทรีย์	21
3.3.1 ผลการศึกษากาแฟมาตรฐานของอนุพันธ์เอธิลของสารประกอบไดบุกอินทรีย์	21
3.3.2 ผลการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์อนุพันธ์เอธิลของสารประกอบไดบุกอินทรีย์	22
3.4 ผลการวิเคราะห์สารไดบุกอินทรีย์ในสารที่สกัดได้จากตะกอนดินด้วยเทคนิค GC-FID	24
3.5 ผลการวิเคราะห์สารมาตรฐานไดบุกอินทรีย์ในตะกอนดินบริเวณอ่าวปัตตานี	26
3.6 ผลการศึกษาการใช้ผงทองแดงเพื่อลดสัญญาณรบกวนการวิเคราะห์สารไดบุกอินทรีย์ในสารสกัดจากตะกอนดิน	28
4 สรุปและอภิปรายผลการศึกษา	32
5 เอกสารอ้างอิง	36

1. บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของการวิจัย

เทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์หาสารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic compounds) ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมคือการเตรียมอนุพันธ์ของสารประกอบโลหะอินทรีย์ โดยการเติมหมู่แอลคิล (Alkylation) เข้าไปแทนที่หมู่แอนไอออน เพื่อให้สารประกอบโลหะอินทรีย์บางกลุ่มสามารถกลายเป็นไอได้ในระดับอุณหภูมิที่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

รีเอเจนต์ที่ใช้ในการเติมหมู่แอลคิล (Alkylated reagent) โดยทั่วไปคือสารประกอบ Grignard reagent (RMgX) ที่มีชนิดของหมู่แอลคิลต่าง ๆ กัน เช่น เมทิล โปรพิล และเพนทิล เป็นต้น อย่างไรก็ตามการเตรียมสารประกอบ Grignard reagent ต้องใช้เวลาและความระมัดระวังเป็นอย่างมาก เนื่องจากสารประกอบชนิดนี้มีความไวต่อความชื้นที่มีอยู่ในอากาศสูงทำให้สารชนิดนี้เสถียรภาพได้ง่าย การใช้สารประกอบชนิดนี้จึงมีวิธีการที่ค่อนข้างยุ่งยาก ในระยะสิบปีที่ผ่านมาได้เริ่มมีการนำเอา alkylated reagent ชนิดใหม่ คือ sodium tetraethylborate (STEB, NaBEt_4) มาใช้ในการเตรียมอนุพันธ์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ การใช้สาร STEB สามารถใช้ในการทำปฏิกิริยาในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ จึงทำให้การใช้ไม่ยุ่งยาก (Ashby and Craig, 1989) และสามารถทำการเติมหมู่เอทิลในตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ได้โดยตรง (*In Situ* ethylation) ทำให้ลดขั้นตอนการสกัดและลดการสูญหายของสารอันเนื่องมาจากขั้นตอนดังกล่าว (Ritsema, 1998 และ Cheewasedtham *et al.*, 2001) สาร STEB นอกจากจะถูกใช้ในการเตรียมอนุพันธ์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์แล้ว ยังมีรายงานการใช้สาร STEB ในการเตรียมอนุพันธ์กับสารประกอบโลหะอินทรีย์อื่น ๆ ได้ด้วย เช่น ตะกั่วอินทรีย์ (Organolead) (Rapsomanikis *et al.*, 1986 และ 1994)ปรอทอินทรีย์ (Organomercury) (Ashby and Craig, 1991) ด้วยเหตุนี้การเตรียมอนุพันธ์โดยใช้สาร STEB จึงมีแนวโน้มที่จะสามารถใช้ในการเตรียมอนุพันธ์ของสารโลหะอินทรีย์กลุ่มอื่น ๆ ได้ด้วย

การศึกษานี้มีเป้าหมายที่จะทำการศึกษาสปีชีส์ของโลหะอินทรีย์บางกลุ่มในตะกอนดินในคราวเดียวกัน โดยได้เริ่มทำการศึกษโดยใช้วิธีการที่ Cheewasedtham *et al.* (2001) ได้เคยใช้ในการศึกษาสารประกอบดีบุกอินทรีย์ในตะกอนดิน เพื่อศึกษาชนิดของโลหะอินทรีย์กลุ่มที่สามารถถูกเติมหมู่เอทิล (Ethylation) ได้ด้วยสาร sodium tetraethylborate และวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค gas chromatography (GC) ที่มีตัวตรวจวัด (Detector) ต่าง ๆ กัน ได้แก่ Mass Spectrometer (MS) Flame Ionization Detector (FID) และ Electron Capture Detector (ECD) โดยใช้ตะกอนดินจากอ่าวปัตตานี พร้อมกับทำการศึกษาวิเคราะห์สารมาตรฐานของสารประกอบโลหะอินทรีย์ดีบุกอินทรีย์ด้วยเครื่อง GC-FID เป็นกลุ่มแรก ทั้งนี้เนื่องจากบริเวณอ่าวปัตตานีเป็นบริเวณที่มีเรือประมงขนาดเล็ก (น้อยกว่า 25 เมตร) จอดกันอย่างหนาแน่น แต่ยังไม่เคยมี

รายงานการศึกษาการปนเปื้อนของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ซึ่งนิยมใช้เป็นส่วนประกอบของสี
กันเปรียงที่ใช้ทาเรือ

1.2 วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อศึกษาหาเทคนิคที่เหมาะสมในการสกัดและเตรียมอนุพันธ์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ โดยใช้สาร alkylated reagent ชนิดใหม่ คือ sodium tetraethylborate
- 2) เพื่อศึกษาหาเทคนิคที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณสารดีบุกอินทรีย์กลุ่ม butyl- และ phenyltin ในคราวเดียวกันในตะกอนดิน ด้วยเครื่องเครื่อง gas chromatography – flame ionization detector (GC-FID) และ/หรือ gas chromatography – mass spectrometry
- 3) เพื่อศึกษาหาปริมาณสารดีบุกอินทรีย์กลุ่ม butyl- และ phenyltin ในตะกอนดินในอ่าวปัตตานี

1.3 การตรวจสอบเอกสารที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 สารประกอบโลหะอินทรีย์ในสิ่งแวดล้อม

1.3.1.1 สารประกอบดีบุกอินทรีย์

ในแต่ละปีทั่วโลกมีการใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ถึงประมาณ 50,000 ตัน (Mercier *et al.*, 1994) โดยมีการใช้หลัก ๆ ในอุตสาหกรรมพลาสติก ประมาณ 2 ใน 3 ส่วน ที่เหลือจะใช้ในการรักษาเนื้อไม้ การเก็บรักษาเมล็ดพืช สีกันเปรียง สารทำลายเชื้อ (Fent, 1996) โดยสารประกอบกลุ่มไตรบิวทิลทิน (Tributyltins, TBT) และ ไตรฟีนิลทิน (Triphenyltin, TPhT) เป็นกลุ่มสำคัญที่ทำให้เกิดปัญหาในสิ่งแวดล้อม

การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ พอจะสรุปได้ดังนี้ (Evans & Karpel, 1985)

Monoalkyltins: PVC stabilizers ตัวเร่งในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

Dialkyltins: PVC stabilizers

อะตอลิสต์ในการผลิต polyurethane foams

Trialkyltins: สารกันเปรียง (antifouling agents) ในสีที่ใช้ทาเรือเดินทะเล

ยาฆ่าเชื้อรา (Fungicides) ยาฆ่าแมลง (insecticides) miticides และ antifeedants ในเกษตรกรรม ยาฆ่าหอย (Molluscicides)

สารรักษาเนื้อไม้กระดาษและเครื่องหนัง สารทำลายเชื้อในระบบไหลเวียนน้ำในอุตสาหกรรมโรงพยาบาล และ โรงงานเสื้อผ้า

Tetraalkyltin: Stabilizers ในการอุตสาหกรรมพลาสติก

ใช้เป็นตัวกลางสำหรับการเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์กลุ่มอื่น ๆ

ปัญหาของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ในสิ่งแวดล้อมที่สำคัญมาจากการใช้ TBT ในสีกันเปรียงโดยเฉพาะในบริเวณท่าเรือ (Shim *et al.*, 1999; GomezAriza *et al.*, 1998; and Saint-Loius *et al.*, 1997) ในหลาย ๆ ประเทศได้มีการห้ามใช้ TBT ในสีกันเปรียง ตัวอย่างเช่นในประเทศสหราชอาณาจักรมีการห้ามใช้สีกันเปรียงที่มี TBT เป็นองค์ประกอบในเรือขนาดเล็กและอวนในฟาร์มเลี้ยงปลา องค์การอนามัยโลกได้กำหนดค่ามาตรฐาน TBT ในน้ำจืดไม่เกิน 20 ng/L และในน้ำเค็มไม่เกิน 2 ng/L (WHO, 1990) TBT เมื่ออยู่ในสิ่งแวดล้อมจะถูกกำจัดหมู่อัลคิลออก (Debutylation) โดยแสงแดดหรือกระบวนการของจุลินทรีย์เกิดเป็น ไดบิวทิลทิน (Dibutyltin, DBT) โมโนบิวทิลทิน (Monobutyltin, MBT) และดีบุกอนินทรีย์ที่ปราศจากหมู่อัลคิลในที่สุด

การศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นของ TBT/DBT อาจใช้เป็นตัวบ่งบอกถึงสถานะการปนเปื้อนของสารประกอบกลุ่มนี้ในสิ่งแวดล้อม กล่าวคือถ้าอัตราส่วนของ TBT/DBT มากกว่า 1 แสดงให้เห็นว่ายังมีการใช้ TBT และปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม ในปริมาณสูงกว่าไดบิวทิลทิน (Dibutyltin, DBT) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ TBT (Thompson *et al.*, 1998, Stewart and Demora, 1990)

รูปทั่วไปของดีบุกอินทรีย์คือ R_nSnX_{4-n}

เมื่อ R อาจเป็นหมู่ ethyl -, methyl-, butyl – หรือ phenyl

X เป็นแอนไอออน เช่น หมู่ halide ได้แก่ Cl^-

สารประกอบดีบุกอนินทรีย์โดยทั่วไปมีความเป็นพิษต่ำกว่าดีบุกอินทรีย์

ถ้าเรียงลำดับความเป็นพิษของดีบุกอินทรีย์จะได้ว่า $R_4Sn, R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3$

TPbT ก็มีการใช้ในสีกันเปรียงแต่ในปริมาณที่น้อยกว่า TBT ส่วนใหญ่จะมีการใช้ TPbT ในด้านการเกษตร

ตารางที่ 1.1 แหล่งที่มีการปล่อย สารประกอบดีบุกอินทรีย์สู่สิ่งแวดล้อม

Medium	Species	Sources
Air	R_3SnX	Agricultural spraying Volatilization from biocidal treatments
		Antifouling paint sprays
	R_3SnX , R_2SnX_2 and R_3SnX_3	Incineration of organotin treated or stabilized waste materials
	R_2SnX_2 and R_3SnX_3	Glass coating operations –spraying of organotin on to glass at high temperatures to give SnO_2 films
Soil	R_3SnX	Agricultural applications Wood preservation
		Burial of organotin-containing waste materials
	R_3SnX , R_2SnX_2 and R_3SnX_3	Antifouling coatings
		Molluscicides
Water	R_3SnX	Overspray from agricultural applications
		Land run-off from agricultural usage
	R_3SnX , R_2SnX_2 and R_3SnX_3	Industrial processes, e.g. slimicides in paper manufacture
		Leaching from organotin-stabilized PVC

ที่มา: Ashby and Craig (1989)

ตารางที่ 1.2 สมบัติการละลายน้ำและความดันไอของ triphenyltin compounds

Compound	Solubility in water	Vapour pressure	References
TPhT acetate	$<3.3 \text{ mg dm}^{-3}$ at 20°C	0.18 Pa at 30°C	Loch <i>et al.</i> , 1990
TPhT hydroxide	1.0 mg dm^{-3} at 20°C	0.047 mPa at 25°C	Wauchope <i>et al.</i> , 1992
TPhT chloride	-	0.66 Pa at $150\text{-}200^\circ\text{C}$	Wittenberg, 1962
TBT acetate	-	0.36 Pa at 20°C	Harrison <i>et al.</i> , 1977
TBT chloride	5.4 mg dm^{-3}		Marchetti, 1978

ที่มา: Cheewasedtham *et al.* (2001)

ตารางที่ 1.3 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของ phenyltin compounds

Compound	Molecular shape (in solid state)	m. p. (°C)	b.p. (°C)
TPhT.Cl	Tetrahedral shape (C-Sn-C=112°), d(Sn-C)=212pm, d(Sn-Cl)=232pm	106	-
DPhT.Cl ₂	Tetrahedral shape (C-Sn-C=126°, Cl-Sn-Cl=100°), d(Sn-C)=235pm	42	333-337
MPhT.Cl ₃	An unusual structure with 7-coordinate tin in a distorte pentagonal bipyramidal shape	-	142-143 (25 mm)

ที่มา : Cheewasedtham *et al.* (2001)

ตารางที่ 1.4 Species specificity of triorganotin compounds

Species	R in most active R ₃ SnX compounds
Insects	CH ₃
Mammals	C ₂ H ₅
Gram neg, bacteria	n- C ₃ H ₇
Gram pos, bacteria, fish, fungi, molluse, plants	n- C ₄ H ₉
Fish, fungi, molluscs	C ₆ H ₅
Fish, mites	Cyclo – C ₆ H ₁₁ C ₆ H ₅ (CH ₃)CCH ₂

ที่มา: Ashby and Craig (1989)

วิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์หา สารประกอบดีบุกอินทรีย์โดยทั่วไปแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ (Attar, 1996) คือ

1. Indirect Methods การเปลี่ยนให้อยู่ในรูปที่ระเหยได้ โดยวิธีเหล่านี้

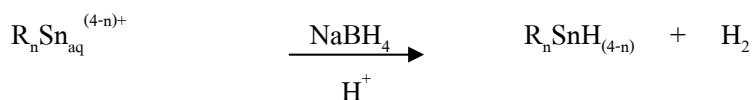
a) *In-situ* derivatization ใช้ NaBH_4 ด้วย on-line cryogenic trapping วิเคราะห์โดย evaporate หรือใช้ GC

b) ทำการสกัดใน organic solvents และใช้ derivatization alkylating reagent, Grignard reagent แยกและตรวจวัดด้วย GC

2. Direct methods หา speciation โดยใช้ liquid หรือ supercritical-fluid chromatography

direct methods จะให้ sensitivity สูงในการหาในตัวอย่างที่เป็นของเหลว สามารถลดการปนเปื้อนและเพิ่มความเข้มข้นเพื่อที่จะปรับปรุงค่า detection limit มี การ derivatization 2 เทคนิค คือ

a) Hydride formation

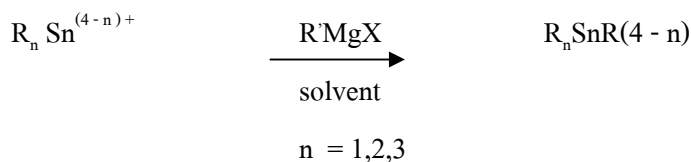


$$n = 1, 2, 3$$

R = organic group

ปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิด stannane (SnH_4) จำนวนเล็กน้อยจากสารละลายของ tin และการหาโดยใช้ AAS (Thomerson, 1974) ตัวอย่างปกติจะผสมและทำปฏิกิริยาด้วยสารละลายที่เป็นกรดของ NaBH_4 ใน reaction chamber hydride ที่เกิดขึ้นสามารถออกจากสารละลายโดยก๊าซเฉื่อยและเก็บโดยใช้ N_2 เหลวใน U-trap ซึ่งหุ้มด้วย chromatographic packing material ให้ความร้อนเพื่อแยกโดยอาศัยจุดเดือดหรือสมบัติของ chromatographic และตรวจวัดด้วย tin – selective detector โดยทั่วไปปฏิกิริยา reaction จะใช้ pH ที่ต่ำกว่า pK_a ของสปีชีส์ที่สนใจ (Andreae, 1983) Hydride generation system ในการวิเคราะห์ tin สามารถวิเคราะห์โดยต่อกับ flame photometric detector (FPD), quartz - furnace atomic absorption spectrometry (QFAAS), graphite- furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), mass spectrometry (MS) และ การวิเคราะห์แบบ non-specific detector จะใช้ flame ionization detector (FID)

b) Alkylation ด้วย Grignard reagent ($\text{R}'\text{MgX}$; R' = organic group, M = metal, X = anion) เพื่อเปลี่ยน ionic mono -, di -, tri- organotins



$R, R' = \text{organic group}$

วิธีการหา organotin compounds ด้วย alkylation โดยทั่วไปจะมี 5 steps

a) Acidification of samples (leaching) โดยปกติจะใช้ HBr หรือ HCl เพื่อเปลี่ยนเป็น organotin species เพื่อเหมาะสมในการสกัดโดย organic solvent และ เพื่อที่จะละลาย solid phase หรือ เพื่อที่จะปลดปล่อยสารประกอบจากตัวอย่าง เช่น จากเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตและตะกอนในน้ำหรือ inorganic ที่เกิดขึ้นในตะกอนดินและ sludge

b) Extraction with organic solvent ในปฏิกิริยาของ Grignard reagent จะทำใน solvent ที่ไม่มีขั้ว โดยปกติจะใช้ benzene, toluene, diethylether หรือ hexane ถ้าเป็น solvent ที่มีขั้ว มี dichloromethane หรือ chloroform สามารถนำมาสกัดได้แต่ต้องระเหยและนำออกก่อนที่จะ derivatization เพราะสามารถทำปฏิกิริยากับ Grignard reagent มี complexing agent เช่น tropolone หรือ diethyldithiocarbamate

จะทำให้ใช้เวลาน้อยในการสกัดเพราะสามารถละลายได้ดี Tropolone (2-hydroxycyclohepta-2,4,6-trienone) เป็นหนึ่งในหลายชนิดของ a complexing agents ที่ใช้ในการวิเคราะห์หา organotin มันสามารถเปลี่ยน tin และ tin compounds เป็นรูปที่อยู่ตัว เมื่อใช้ tropolone จะทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงขึ้นสำหรับ less-substituted organotin compounds โดยปกติจะได้ช่วงความเข้มข้น 0.04–0.10 % ในแต่ละชนิดของ organic solvent

c) Derivatization ใน Grignard reagents จะเปลี่ยนเป็น tetrasubstituted species เพราะปฏิกิริยาจะรุนแรง

d) Clean-up and preconcentration ด้วยการเติมน้ำหรือ เจือจางด้วยกรด ทำให้แห้งโดย drying reagent ที่เหมาะสม

e) Analysis โดย column ที่ใช้อาจเป็น alumina, silica gel, Sep-pak C₁₈ ตัวอย่างทำให้เข้มข้นโดยการ evaporation ได้ gentle stream ของก๊าซ N₂

1.3.1.2 สารประกอบตะกั่วอินทรีย์ (Organolead compounds)

มีรูปทั่วไป คือ $R_4Pb, R_3PbX, R_2PbX_2, (R_2Pb)_n$

เมื่อ R คือ alkyl, aryl group

X คือ negative ion

ตารางที่ 1.5 ชื่อสามัญของ organolead compounds ที่พบในสิ่งแวดล้อม

Compound	Abbreviation	Name
$(\text{CH}_3)_4 \text{Pb}$	TML	Tetramethyllead
$(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5) \text{Pb}$	TMEL	Trimethyllead
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Pb}$	DMDEL	Dimethyllead
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Pb}$	METL	Methyllead
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{Pb}$	TEL	Tetraethyllead
$(\text{CH}_3)_3 \text{PbX}$	TriML	Trimethyllead -salt
$(\text{CH}_3)_2 \text{PbX}_2$	DiML	Dimethyllead di - salt
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{PbX}$	TriEL	Triethyllead salt
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{PbX}_2$	DiEL	Diethyllead di - salt

X = counter- ion (halide)

ที่มา: Ashby and Craig (1989)

ตารางที่ 1.6 สมบัติทางกายภาพของ TML และ TEL

Compounds	Density (g/cm^3) at 20 ⁰ C	BP(⁰ C) at 760 mmHg	Vapor pressure (mmHg) at 20 ⁰ C	MP(⁰ C)	Refractive index
TML	1.995	110	23.7	-30.2	1.5120
TEL	1.650	200	0.26	-130.2	1.5198

ที่มา : Ashby and Craig (1989)

1.3.1.3 สารประกอบปรอทอินทรีย์ (Organomercury compounds)

โดยทั่วไปที่มีการศึกษามี 2 ชนิด คือ methylmercury (MeHg) และ ethylmercury (EtHg) โดยแต่ละชนิดจะมีสมบัติทาง physico-chemical ที่แตกต่างกัน มีสภาพการละลายได้ โดย organomercury compounds ปกติจะอยู่ในรูป ionic species จากการเกิดปัญหาความเป็นพิษของคนที่ได้รับอาหาร (ปลาหรือ เมล็ดพืช) ที่ปนเปื้อนจาก MeHg ซึ่งอยู่ใน fish food chain และ bioaccumulate เกิดในประเทศญี่ปุ่นคือ โรคมินามาตะ โดย MeHg เกิดจากการใช้ ในโรงงานโดย Hg จะใช้ mercuric sulphate เป็น catalyst ในการเปลี่ยน acetaldehyde เป็น vinyl chloride และ inorganicmercury และในประเทศสวีเดนมีการพบ MeHg กว่า 80% ของ total mercury ในตัวอย่างน้ำ และ ในปลาน้ำจืดและน้ำเค็มก็มีระดับ MeHg สูงในกล้ามเนื้อจะเห็นว่า organomercury จะมีประสิทธิภาพในการดูดซับในปลามากกว่า inorganicmercury ส่วน EtHg และ inorganicmercury ไม่ค่อยพบการสะสมในสัตว์ทะเลและน้ำจืดแต่จะพบในตะกอนดินและดินมากกว่า

2. วิธีการศึกษา

2.1 การเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่แอลคิลเพื่อวิเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ในคราวเดียวกัน ในตะกอนดิน

ได้ทำการศึกษาเบื้องต้นถึงวิธีการเตรียมอนุพันธ์ในคราวเดียวกัน (Simultaneous derivatization) ของสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่สามารถถูกเติมหมู่แอลคิลได้ด้วย NaBEt_4 โดยใช้ตัวอย่างตะกอนดินจากอ่าวปัตตานี บริเวณป่าชายเลน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี จ.ปัตตานี ก่อนทำการเก็บตัวอย่างรอบอ่าวปัตตานี ทั้งนี้เพื่อตรวจสอบว่า มีการรบกวนขององค์ประกอบ (Matrix) ที่มีอยู่ในตัวอย่างตะกอนดินต่อการเตรียมตัวอย่าง และวิเคราะห์เพียงใด โดยทำการ ethylate ด้วย alkylating reagent คือสารประกอบ sodium tetraethylborate (STEB or NaBEt_4) ทันทีหลังการเก็บ (ภายในเวลาประมาณ 30 นาที) ตามวิธีการของ Cheewasedtham *et al.* (2001) ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID และ GC-ECD ณ แผนกวิชาเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี จ.ปัตตานี

2.2 การวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังผ่านการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลด้วยเทคนิค GC

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ตัวตรวจวัดพื้นฐานที่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการทางเคมีทั่วไป ได้แก่ FID (Flame ionization detector) และ ECD (Electron capture detector) ในการวิเคราะห์เบื้องต้นถึงปริมาณสารไดบุกอินทรีย์หรือโลหะอินทรีย์ในตะกอนดิน ทั้งนี้เนื่องจากเครื่อง GC-MS เป็นอุปกรณ์ที่มีราคาแพง มีราคาของการวิเคราะห์ต่อตัวอย่างที่สูงกว่า มีการใช้น้อยกว่าตัวตรวจวัดแบบ FID และ ECD หากสามารถพัฒนาวิธีการวิเคราะห์สารโลหะอินทรีย์ได้ ก็จะเป็นประโยชน์ต่อหน่วยงานราชการหรือเอกชนส่วนใหญ่ให้สามารถใช้ตรวจสอบเบื้องต้นถึงการปนเปื้อนของสาร

2.2.1 การวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังผ่านการเติมหมู่เอซิลด้วยเครื่อง GC-FID

ตัวตรวจวัดแบบ FID ของเครื่อง GC สามารถตรวจวัดสารที่สามารถถูกเผาไหม้ได้ ส่วนใหญ่คือพวกที่มีองค์ประกอบบางส่วนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน สารประกอบโลหะอินทรีย์ ก็มีส่วนของอินทรีย์ที่เป็นส่วนของไฮโดรคาร์บอน จึงน่าจะให้สัญญาณกับตัวตรวจวัดแบบ FID ได้ จึงได้ทำการศึกษาสถานะเบื้องต้นของการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังผ่านการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลของการใช้ด้วยเครื่อง GC-FID 6890

Plus (Hewlett Packard, USA) โดยมีสภาวะที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ อุณหภูมิของ Injector column และ detector เป็นดังนี้

Injector Temperature: 250 °C

Column type: CPB-5 (5% methylsiloxane 25.0 m x 220 µm x 0.25 µm)

Oven Temperature: Initial temperature 125 °C hold 1 min

Ramp 25 °C/min to 275 °C hold 20 min

Detector Temperature: 250 °C

Injection volume: 1 µL

2.2.2 การวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังผ่านการเติมหมู่เอซิลด้วยเครื่อง GC-ECD

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-µECD 6890 Plus (Hewlett Packard, USA)

เบื้องต้นที่เหมาะสมต่อการใช้ศึกษา chromatogram ที่ได้จากสารที่สกัดได้จากตะกอนดิน ได้แก่

Injector Temperature: 250 °C

Column type: CPB-5 (5% methylsiloxane 25.0 m x 220 µm x 0.25 µm)

Oven Temperature: Initial temperature 125 °C hold 1 min

Ramp 25 °C/min to 275 °C hold 20 min

Detector Temperature: 300 °C

Injection volume: 1 µL

2.3 การศึกษาการเตรียมอนุพันธ์เอธิลของสารมาตรฐานของสารประกอบดีบุกอินทรีย์

2.3.1 การศึกษากราฟมาตรฐานของอนุพันธ์เอธิลของสารประกอบดีบุกอินทรีย์

2.3.1.1 การเตรียมและการเก็บรักษาสารละลายมาตรฐานดีบุกอินทรีย์

(Preparation and storage of organotin standard solutions)

ก. การเตรียมสารละลายมาตรฐานเข้มข้นของ dibutyltin dichloride และ triphenyltin chloride

ทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานเข้มข้น (Standard stock solution) ของ dibutyltin dichloride และ triphenyltin chloride

- 1) ชั่ง dibutyltin dichloride (96 %, FW = 303.83) หรือ triphenyltin chloride (95 %, FW = 385.46) ใส่ในหลอดทดลอง
- 2) เติมน้ำตาลลงไป ในหลอดทดลองข้อ 1 ให้ได้สารมาตรฐานเข้มข้น 2000 ส่วนในล้านส่วน
- 3) ผสมให้ละลายเข้ากันดีด้วยเครื่องผสมแล้วตามด้วย Ultrasonicator
- 4) เก็บสารละลายมาตรฐานที่ได้ในขวดฝาเกลียวขนาดเล็ก เก็บรักษาในที่มืดอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

ข. การเตรียมสารละลายมาตรฐานเข้มข้นของ tributyltin chloride

- 1) ไปเปิดสารละลายมาตรฐานของ tributyltin chloride (96 %, d = 1.200, FW = 325.49) มา 17.36 ไมโครลิตรใส่ลงในหลอดทดลอง
- 2) เติมน้ำตาลลงไป (เพื่อให้ได้สารมาตรฐานเข้มข้น 2000 ส่วนในล้านส่วน ให้ได้ปริมาตรรวม 10 มิลลิลิตร)
- 3) ผสมให้ละลายเข้ากันดีด้วยเครื่องผสมแล้วตามด้วย Ultrasonicator
- 4) เก็บสารละลายมาตรฐานที่ได้ในขวดฝาเกลียวขนาดเล็ก เก็บรักษาในที่มืดอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

ค. การเตรียมสารละลายมาตรฐานเข้มข้นของ tetrabutyltin

- 1) ไปเปิดสารละลายมาตรฐานของ tetrabutyltin (93 %, d = 1.057, FW = 347.15) มา 10.175 ไมโครลิตรใส่ลงในหลอดทดลอง
- 2) เติมน้ำตาลลงไป ในหลอดทดลองข้อ 1 (เพื่อให้ได้สารมาตรฐานเข้มข้น 1000 ส่วนในล้านส่วน ให้ได้ปริมาตรรวม 10 มิลลิลิตร)
- 3) ผสมให้ละลายเข้ากันดีด้วยเครื่องผสมแล้วตามด้วย Ultrasonicator
- 4) เก็บสารละลายมาตรฐานที่ได้ในขวดฝาเกลียวขนาดเล็ก เก็บรักษาในที่มืดอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

2.3.1.2 การเตรียมอนุพันธ์ของสารมาตรฐานของสารประกอบดีบุกอินทรีย์

- 1) เตรียมสารละลายมาตรฐานเข้มข้นของ dibutyltin dichloride (DBT.Cl₂), tributyltin chloride (TBT.Cl) และ triphenyltin chloride (TPhT.Cl) เข้มข้น 2000 ppm 10 mL
- 2) ไปเปิดสารละลายมาตรฐานเข้มข้นแต่ละชนิด มา 20, 40, 60, 80, 100 และ 500 μ L ใส่ในหลอด centrifuge เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเข้มข้น 2, 4, 6, 8, 10 และ 50 ppm ตามลำดับ
- 3) เติม hexane 1 mL และน้ำกลั่น 1 mL ผสมให้เข้ากันด้วย Vortex mixer 1 min
- 4) เติม glacial acetic acid 0.2 mL และ methanol 3 mL ผสมให้เข้ากันด้วย Vortex mixer 1 min และ sonicate 10 min 3 ครั้ง
- 5) เติม 0.2 mL ของ 2% NaBEt₄ ผสมด้วย Vortex mixer 1 นาที เก็บสารที่สกัดได้ในชั้น hexane ในหลอดทดลอง
- 6) สกัดซ้ำอีกหลอดละ 2 ครั้ง โดยนำสารละลายที่สกัดได้มารวมกัน
- 7) ระเหย hexane ออกจนเกือบหมดโดยการเป่าด้วยก๊าซ N₂ ละลายและปรับปริมาตรด้วย Isooctane ให้มีปริมาตรรวม 1 mL
- 8) เก็บในตู้เย็นที่ 4 °C

2.3.2 การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์อนุพันธ์เอทิลของสารประกอบดีบุกอินทรีย์

ทำการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Detection limit) โดยวิธีการดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมสารละลายมาตรฐานดีบุกอินทรีย์แต่ละชนิดเข้มข้น 5 ppm และ 50 ppm จาก stock solution ที่เตรียมไว้ ดังข้อ 3.2.5 และทำการ ethylation ตามข้อ 2.4
- 2) นำมาวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ใต้พีค (Peak area) ของ Mixed standard organotins ทั้ง 3 ชนิดนำค่าพื้นที่ใต้พีคที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า log ความเข้มข้นกับค่า พื้นที่ใต้พีคที่ได้ของสารละลายมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ทั้ง 3 ชนิด
- 3) ลากเส้นกราฟจนเส้นกราฟตัดกับแกน X มา anti-log จะได้ค่า detection limit ของสารละลายมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ทั้ง 3 ชนิด

2.4 การวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์ในสารที่สกัดได้จากตะกอนดินด้วยเครื่อง GC-FID

ได้ทำการศึกษาการวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์บางชนิดในสารที่สกัดได้จากตะกอนดิน หลังทำการเติมหมู่เอทิล โดยทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ด้วยเครื่อง GC-FID

สารมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ที่ทำการศึกษได้แก่

- 1) Tributyltin chloride (TBT.Cl) ซึ่งเป็นสารดีบุกอินทรีย์ที่นิยมสังเคราะห์เพื่อใช้เป็นสีกันเพรียงทาเรือ
- 2) Dibutyltin dichloride (DBT.Cl₂) เป็นสารดีบุกอินทรีย์หลักที่เกิดจากการสลายตัวของ TBT
- 3) Triphenyltin chloride (TPhT.Cl) เป็นสารดีบุกอินทรีย์ที่นิยมใช้เป็นสารป้องกันเชื้อรา ในการทำการเกษตร

สารมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ได้ถูกนำมาเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่เอทิลด้วย

สาร NaBEt₄ ตามวิธีการของ Cheewasedtham et al. (2001) และทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับตัวอย่างตะกอนดินจากอ่าวปัตตานีที่ผ่านการเตรียมอนุพันธ์ด้วยวิธีการเดียวกัน และทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID ณ แผนกวิชาเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี จ.ปัตตานี

2.5 การวิเคราะห์สารมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ในตะกอนดินบริเวณอ่าวปัตตานี

อ่าวปัตตานี จังหวัดปัตตานีมีพื้นที่ประมาณกว่าเจ็ดสิบตารางกิโลเมตร มีแม่น้ำปัตตานีเป็นแม่น้ำสายหลักที่ไหลลงสู่อ่าวปัตตานี บริเวณปากแม่น้ำพบเรือประมงทำจากไม้มีความยาวน้อยกว่า 50 เมตร จอดเรียงรายอยู่เป็นประจำกว่า 100 ลำ เรือประมงเหล่านี้อาจมีการใช้สีกันเพรียงที่มีส่วนผสมของสารดีบุกอินทรีย์ เพื่อทำการตรวจสอบว่าตะกอนดินบริเวณอ่าวปัตตานีจะมีการปนเปื้อนของสารชนิดนี้หรือไม่ จึงได้เลือกทำการศึกษาระดับตะกอนดินบริเวณอ่าวปัตตานี จังหวัดปัตตานี จำนวน 9 สถานี (ดังแสดงพิกัดในตารางที่ 2.1) โดยมีขั้นตอนในการศึกษาดังนี้

2.5.1 การทำความสะอาดเครื่องแก้วสำหรับเก็บตัวอย่าง

- 1) ล้างอุปกรณ์และเครื่องแก้วด้วยน้ำยาล้างจานจนสะอาด ล้างน้ำเปล่าจนสะอาด
- 2) แช่กรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 10 % ทิ้งไว้ข้ามคืน (Overnight) หรืออย่างน้อย 12 ชั่วโมง
- 3) นำเครื่องแก้วมาล้างน้ำกลั่นจนสารละลายกรดหมดและสะอาด
- 4) นำเครื่องแก้วมาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสจนแห้ง

2.5.2 การเก็บตัวอย่างตะกอนดินและการเก็บรักษา (Sampling and storage)

ทำการเก็บตัวอย่าง ณ บริเวณป่าชายเลน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี จังหวัดปัตตานี และในอ่าวปัตตานีอีก 9 จุด คือ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ รุสะมิแล แหลมดาฮี แหลมโพธิ์ บ้านบุดี บ้านสะมิแล บ้านคาโตะ บ้านตันหยงลูโล๊ะ บ้านแหลมนก

การเก็บตัวอย่างตะกอนดิน

- 1) ใช้ Grab เก็บตัวอย่างตะกอนดิน โดยโยนทิ้ง grab ลงจากเรือลงที่ผิวตะกอนดินที่ระดับลึกลงไปจากผิวน้ำประมาณ 50 เซนติเมตร
- 2) เก็บตัวอย่างตะกอนดินในแต่ละตำแหน่งใส่ลงในถุงพลาสติก ปิดปากถุงด้วยยางเส้น
- 3) ตัวอย่างตะกอนดินในทุกจุดที่ทำการเก็บจะนำมาสกัดภายใน 48 ชั่วโมง ก่อนการสกัดทำการเก็บรักษาตัวอย่างตะกอนดินไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ก่อนนำมาสกัดและทำการวิเคราะห์ต้องวางตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้อุณหภูมิของดินสูงขึ้นเท่าอุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.1 ตำแหน่ง ความลึกของระดับน้ำที่เก็บตะกอนดินในอ่าวปัตตานี 9 จุดและค่า pH ในวันที่ 26 มกราคม พ.ศ. 2545

สถานี	E	N	ความลึกเฉลี่ยของ ระดับน้ำ (ชม.)	ค่า pH (ที่ 28° C)
1. ม.สงขลานครินทร์	101° 13'	6° 54'	298± 12	6.89
2. ต. รุสะมิแล	101° 13'	6° 52'	125± 6	7.08
3. แหลมดาฮี	101° 14'	6° 55'	221± 18	7.49
4. แหลมโพธิ์	101° 15'	6° 56'	201± 7	7.23
5. บ้านนุติ	101° 17'	6° 56'	117± 2	6.98
6. บ้านสะมิแล	101° 19'	6° 54'	105± 8	7.06
7. บ้านดาโต๊ะ	101° 20'	6° 54'	85± 2	6.95
8. บ้านตันหยงลูโล๊ะ	101° 19'	6° 53'	94± 4	7.51
9. บ้านแหลมนก	101° 18'	6° 50'	117± 1	6.80

2.5.3 การสกัดตะกอนดินหลังผ่านการเติมหมู่เอธิล

- 1) นำตะกอนดินที่เปียกผ่าน sieve 1 mm stainless steel
- 2) ชั่งตะกอนดินประมาณ 2 กรัมใส่ลงหลอด centrifuge
- 3) เติม hexane 1 mL ผสมให้เข้ากันด้วย Vortex mixer 1 min
- 4) เติม glacial acetic acid 0.2 mL และ methanol 3 mL ผสมให้เข้ากันด้วย Vortex mixer 1 min และ sonicate เป็นเวลา 30 min
- 5) เติม 0.2 mL ของ 2% NaBEt₄ ผสมด้วย vortex mixer 1 นาที

- 6) Centrifuge ที่ 3000 rpm 10 min
- 7) เก็บสารที่สกัดได้ในชั้น hexane ในหลอดทดลอง
- 8) ทำซ้ำอีกหลอดละ 2 ครั้ง โดยนำสารละลายที่สกัดได้มารวมกัน
- 9) ระเหย hexane ออกจนเกือบหมดโดยการเป่าด้วยก๊าซ N_2 ละลายและปรับปริมาตรด้วย Isooctane
- 10) ให้มีปริมาตรไม่เกิน 1 mL เก็บใน refrigerator ที่ $4^{\circ}C$ จนกว่าจะทำการวิเคราะห์

2.5.4 วิธีการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของสารประกอบไดบุกอินทรีย์

วิธีการวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบไดบุกอินทรีย์โดยใช้ค่า Retention time

- 1) ทำการเตรียมอนุพันธ์ของ Mixed standard organotin ที่ความเข้มข้น 0, 2, 3, 4, 6 และ 10 ppm ตามวิธีข้อ 2.4
- 2) นิด standard organotins ที่ผ่านการ ethylation แล้วโดยแต่ละความเข้มข้นนิต 3 ครั้ง และนิตวันเดียวกับการวิเคราะห์ตัวอย่าง
- 3) นำค่า Retention time ที่ได้จากการนิต standard organotins และจากการนิตสารตัวอย่าง มาเปรียบเทียบกัน นอกจากจะดูค่า Retention time แล้วยังดูลักษณะและรูปแบบของ พิกเพื่อยืนยันว่าเป็นสารประกอบไดบุกอินทรีย์

2.5.5 การวิเคราะห์หาชนิดของสารประกอบไดบุกอินทรีย์โดยอาศัยเทคนิค GC

- 1) ทำการ ethylation ตะกอนดินบริเวณป่าชายเลนมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขต ปัตตานี จ.ปัตตานี ตามวิธีข้อ 2.4
- 2) ทำการเตรียมอนุพันธ์ของสารมาตรฐานไดบุกอินทรีย์ DBT.Cl₂ TBT.Cl และ TPhT.Cl เข้มข้น 100 ppm ตามวิธีข้อ 2.4
- 3) ทำการวิเคราะห์ด้วย GC-FID และ แบ่งสารตัวอย่างที่สกัดได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา เพื่อศึกษาสัญญาณของสารมาตรฐานไดบุกอินทรีย์และ ชนิดของสารประกอบ ไดบุกอินทรีย์ในตะกอนดิน

2.5.6 การวิเคราะห์หาปริมาณสารไดบุกอินทรีย์ในตะกอนดินในอ่าวปัตตานี

เนื่องจากจากการศึกษาเบื้องต้นถึงลักษณะของสัญญาณของสารอนุพันธ์ของสารไดบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดิน พบว่าสัญญาณมีค่าต่ำมาก เพื่อให้สามารถทำการศึกษหาปริมาณของสารไดบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดินได้ จึงได้เลือกใช้เทคนิคการเติมสารมาตรฐาน

(Standard addition) ในการทำการศึกษาครั้งนี้เพื่อเพิ่มความสามารถในการตรวจวัดให้มีเพิ่มขึ้น โดยทำการศึกษาดังนี้

- 1) ทำการเตรียมอนุพันธ์ของ Mixed standard organotins ที่ความเข้มข้น 10 ppm ตามวิธีข้อ 2.4
- 2) ทำการ Spike Mixed standard ลงในตะกอนดินจนมีความเข้มข้นที่ 0, 2, 4 และ 6 ppm ตามลำดับ และทำปฏิกิริยาการเติมหมู่เอซิล ตามวิธีข้อ 3.2.7.2 และเติม tetrabutyltin เป็น Internal standard 5 ppm
- 3) ทำการวิเคราะห์สารอนุพันธ์นิต standard organotins ที่ผ่านการ ethylation แล้วโดยแต่ละความเข้มข้นนิต 3 ครั้งและนิตวันเดียวกับการวิเคราะห์ตัวอย่าง
- 4) นำ Peak area ที่ได้จากการนิต standard organotins มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Peak area กับความเข้มข้นจะได้กราฟมาตรฐาน

2.5.6.1 วิธีการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการวิเคราะห์หาสารประกอบดีบุกอินทรีย์ในตัวอย่าง ตะกอนดิน

นำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ย (Mean) ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และค่า standard error (SE) โดยใช้โปรแกรม Microsoft excel version 97 ในการคำนวณและวิเคราะห์ข้อมูล

2.6 การศึกษาการใช้ผงทองแดงเพื่อลดสัญญาณรบกวนการวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์ในสารสกัดจากตะกอนดินจากทะเล

เพื่อเพิ่มขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Limit of determination) ของสารดีบุกอินทรีย์ในตะกอนดินจากทะเล ได้ทำการปรับปรุงเทคนิคการเตรียมตัวอย่างเพิ่มเติมโดยการเติมผงโลหะทองแดงลงในตัวอย่างตะกอนดิน โดยทำการศึกษาตามวิธีในหัวข้อ 2.5.3 โดยทำการเติมผงโลหะทองแดง 0.1 กรัม ลงในสารสกัดในชั้นสุดท้ายทิ้งไว้ 10 นาที ก่อนนิตเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อวิเคราะห์ปริมาณ

3. ผลการศึกษา

3.1 ผลการเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่อัลคิลเพื่อวิเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ในคราวเดียวกันในตะกอนดิน

ในเบื้องต้นได้ทำการศึกษาการเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่อัลคิลให้สารประกอบโลหะอินทรีย์ โดยใช้สาร sodium tetraethylborate (NaBEt_4) ทำการศึกษาในตัวอย่างตะกอนดินที่เก็บจากอ่าวปัตตานี บริเวณป่าชายเลน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี จ.ปัตตานี ก่อนการเก็บตัวอย่างจริงจากตะกอนบริเวณอ่าวปัตตานี เพื่อศึกษาการรบกวนการทำปฏิกิริยาการเติมหมู่เอซิล ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากองค์ประกอบต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตะกอนดินจากทะเล

3.2 ผลการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลด้วยเทคนิค GC

3.2.1 ผลการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลด้วยเครื่อง GC-FID

จากการศึกษาสถานะที่ใช้ในเบื้องต้นของการใช้เครื่อง GC-FID ในการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดิน เพื่อให้ได้สถานะที่มีพีคของสัญญาณที่เกิดจากสารที่สามารถระเหยได้ในช่วง $125-275^\circ\text{C}$ และการแยกพีคของสัญญาณดีที่สุด เพื่อใช้ในการ scan หาพีคของสารที่เป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่สามารถให้สัญญาณกับ detector แบบ FID พบว่า condition ที่เหมาะสมในเบื้องต้น เป็นดังนี้

Injector Temperature: 250°C

Column type: CPB-5 (5% methyl siloxane 25.0 m x 220 μm x 0.25 μm)

Oven Temperature: Initial temperature 125°C hold 1 min

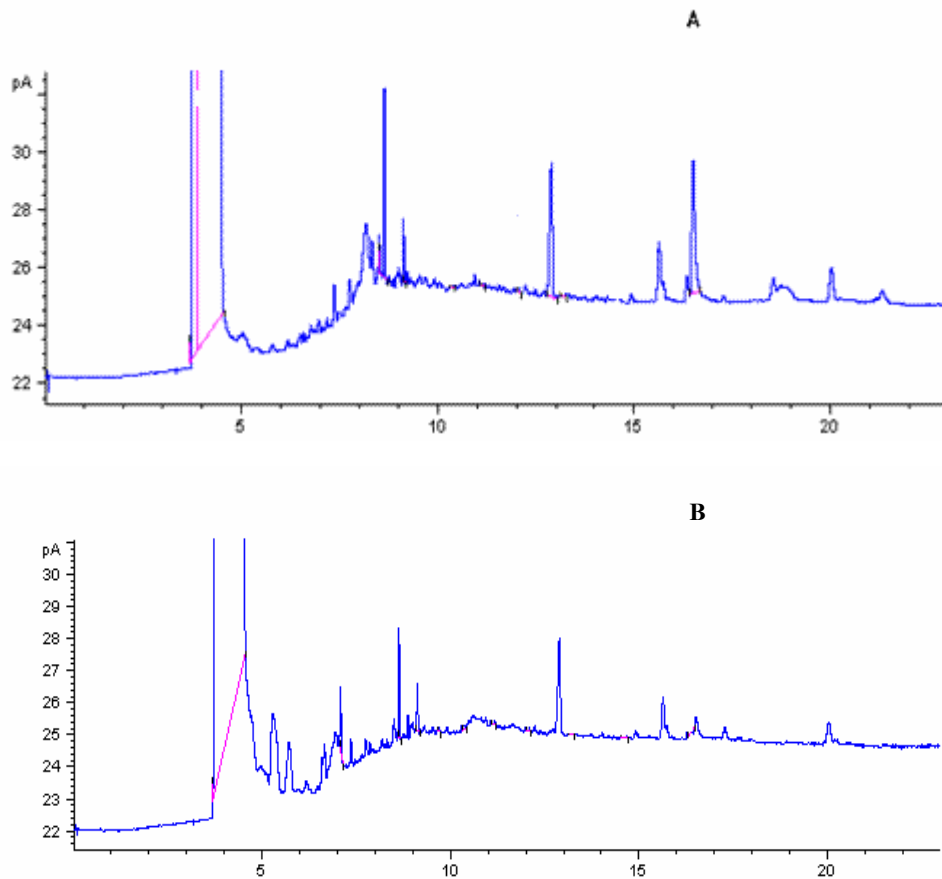
Ramp $25^\circ\text{C}/\text{min}$ to 275°C hold 20 min

Detector Temperature: 250°C

Injection volume: 1 μL

จากการศึกษาโครมาโทแกรมที่ได้พบจำนวนพีคของสัญญาณที่ได้ในกรณีของสารสกัดที่ได้จากตะกอนดินที่ผ่านการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิล พบในช่วงเวลา 5-7 นาที มีจำนวนสัญญาณมากกว่าที่ได้จากสารสกัดจากตะกอนดินที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลด้วย NaBEt_4 (รูปที่ 3.1) ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อทำปฏิกิริยาจะมีผลทำให้สารโลหะอินทรีย์บางกลุ่มถูกเติมหมู่เอซิล ทำให้สารโลหะอินทรีย์กลุ่มดังกล่าวสามารถระเหยได้ (Volatility) เพิ่มขึ้น ทำให้สามารถให้สัญญาณกับ flame ionization detector ในช่วงของอุณหภูมิที่ทำการศึกษาได้ สำหรับการพบสัญญาณในช่วงเวลาที่น้อยคือในช่วง 5-7 นาที น่าจะเนื่องมาจากสารโลหะอินทรีย์ที่มีอยู่ในตะกอนดินจากทะเลน่ามีจุดเดือด

ต่ำ เมื่อพิจารณาจากข้อมูลการตั้งอุณหภูมิของคอลัมน์และค่า retention time คาดว่าน่าจะมีจุดเดือดต่ำกว่า 275°C มีงานวิจัยหลายงานที่รายงานว่าแบคทีเรียในตะกอนดินบางชนิดสามารถเติมหมู่เมธิลให้โลหะที่มีอยู่ในตะกอนได้ (Ref, year)



รูปที่ 3.1 โครมาโทแกรมของสารที่สกัดได้จากตะกอนดินที่ไม่ผ่าน(A)และผ่านการเติมหมู่เอซิล (B)

และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID

อย่างไรก็ตามพิกัสัญญาณหลังจาก 7 นาทีเป็นต้นไปมีจำนวนพิกที่ใกล้เคียงกัน การวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการเติมหมู่เอซิลด้วยเครื่อง GC-FID

3.2.2 ผลการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังผ่านการเติมหมู่เอธิลด้วยเครื่อง GC-ECD

จากการศึกษาภาวะเบื้องต้นของการใช้เครื่อง GC-ECD ในการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดิน เพื่อให้ได้สภาวะที่มีฟีกของสัญญาณที่เกิดจากสารที่สามารถระเหยได้ในช่วง 125-275 °C และการแยกฟีกของสัญญาณดีที่สุด เพื่อใช้ในการ scan หาฟีกของสารที่เป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่สามารถให้สัญญาณกับ ตัวตรวจวัดแบบ ECD พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในเบื้องต้น เป็นดังนี้

Injector Temperature: 250 °C

Column type: CPB-5 (5% methylsiloxane 25.0 m x 220 µm x 0.25 µm)

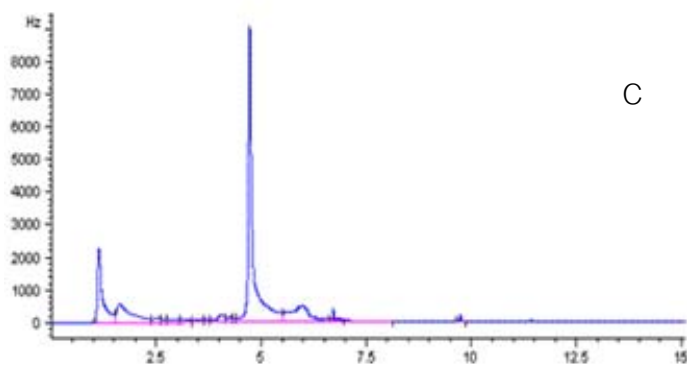
Oven Temperature: Initial temperature 125 °C, hold 1 min

Ramp 25 °C/min to 275 °C, hold 20 min

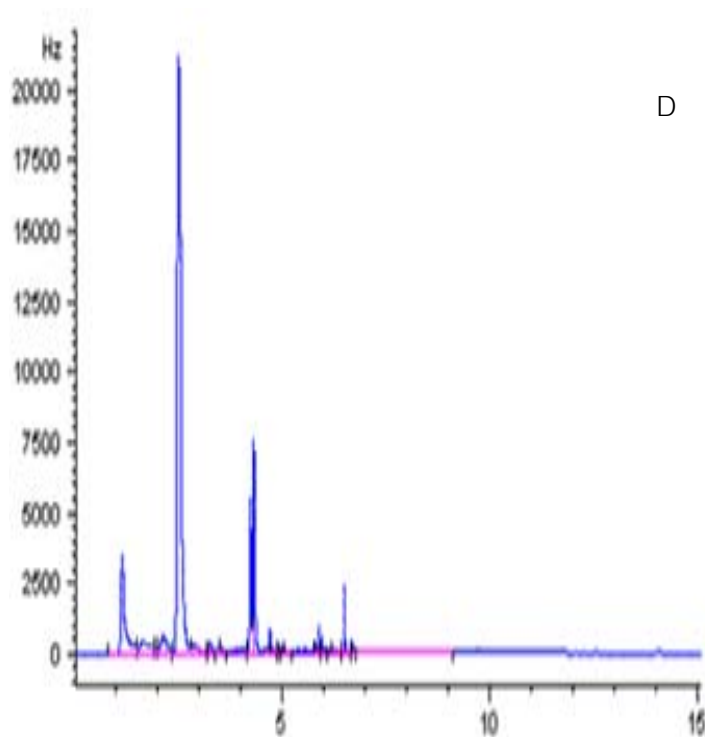
Detector Temperature: 250 °C

Injection volume: 1 µL

จากการศึกษาลักษณะของโครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-ECD พบจำนวนฟีกของสัญญาณที่ได้ในกรณีของสารสกัดที่ได้จากตะกอนดินที่ผ่านการเติมหมู่เอธิลมีมากกว่าจำนวนสัญญาณที่ได้จากสารสกัดจากตะกอนดินที่ไม่ผ่านการเติมหมู่เอธิลด้วย sodium tetraethylborate (รูปที่ 3.2) และมีฟีกสัญญาณ ขนาดใหญ่ที่เวลาต่ำ ๆ คืออยู่ในช่วง 2.4-2.7 นาที และนอกจากนี้ขนาดของสัญญาณโดยภาพรวมก็มีขนาดสูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากเหตุผลในลักษณะเดียวกันในกรณีของเครื่อง GC-FID



C



D

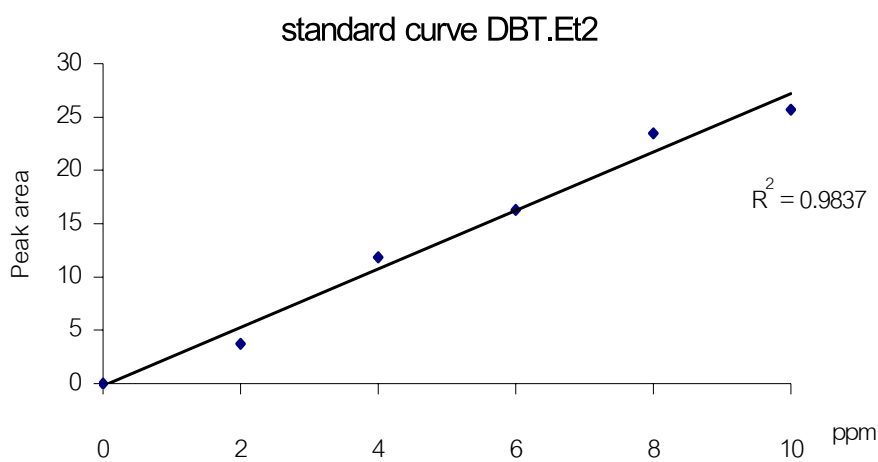
รูปที่ 3.2 โครมาโทแกรมของสารที่สกัดได้จากตะกอนดินที่ไม่ผ่าน (C) และผ่านการการเติมหมู่เอธิล (D) และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-ECD

อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าตัวตรวจวัดแบบ FID มีศักยภาพในการวิเคราะห์สารกลุ่มโลหะอินทรีย์มากกว่าตัวตรวจวัดแบบ ECD แม้ว่าจะมีรายงานกล่าวถึงการที่ตัวตรวจวัดแบบ ECD สามารถตรวจวัดสารปรอทอินทรีย์ (RHg) ได้ นอกเหนือจากการใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบกลุ่มออร์แกโนเฮไลด์ (Ref, year) ทั้งนี้เนื่องจากการมีจำนวนพีคของสัญญาณที่มีจำนวนมากกว่าแบบ ECD อันน่าจะเนื่องมาจากตัวตรวจวัดแบบ FID สามารถตรวจวัดหมู่ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบของโลหะอินทรีย์ได้ ในขั้นต่อไปจึงควรทำการพัฒนาการวิเคราะห์สารกลุ่มโลหะอินทรีย์ด้วยตัวตรวจวัดแบบ FID

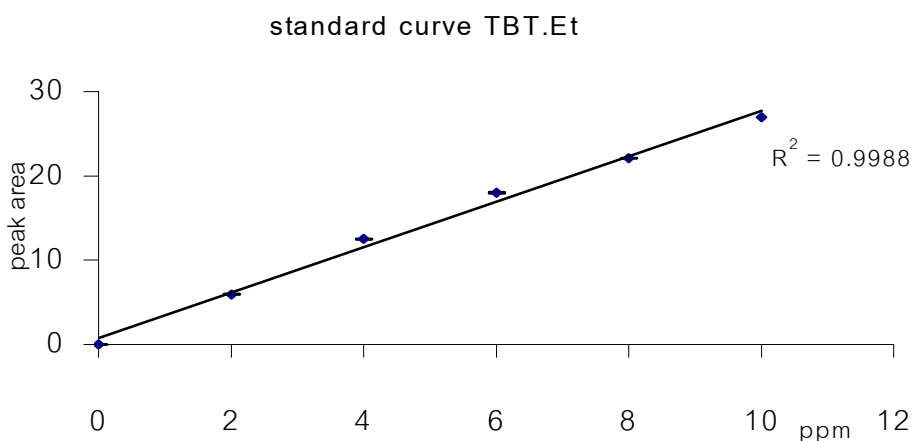
3.3 ผลการศึกษาการเตรียมอนุพันธ์เอซิลของสารมาตรฐานของสารประกอบไดบุกอินทรีย์

3.3.1 ผลการศึกษากราฟมาตรฐานของอนุพันธ์เอซิลของสารประกอบไดบุกอินทรีย์

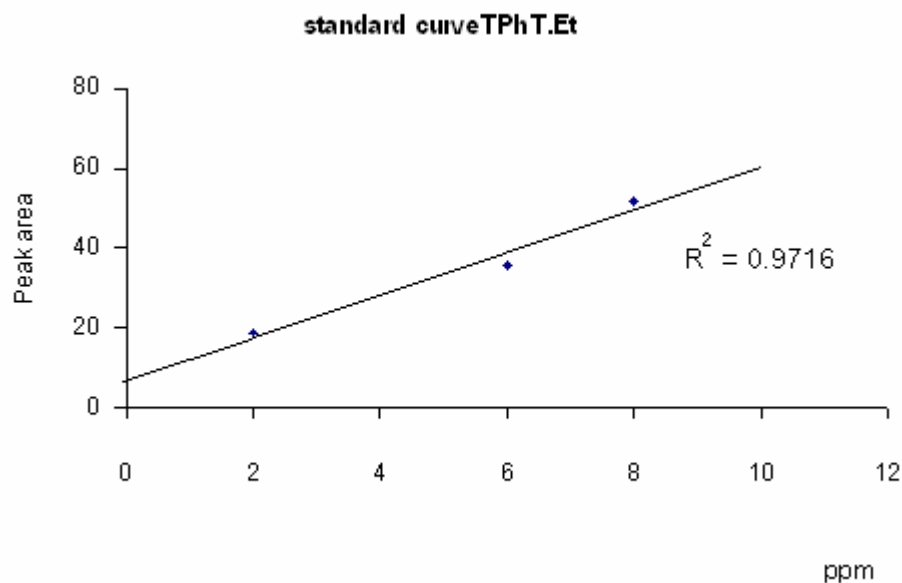
จากการศึกษาสัญญาณของสารประกอบไดบุกอินทรีย์ทั้งสามชนิดหลังทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิล พบว่าให้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่า R^2 สูงกว่า 0.95 ทั้งสามชนิด โดยมีความเข้มข้นที่ศึกษาอยู่ในช่วง 2-10 ppm (รูปที่ 3.3 – 3.5)



รูปที่ 3.3 กราฟมาตรฐานของ DBT.Et₂ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID



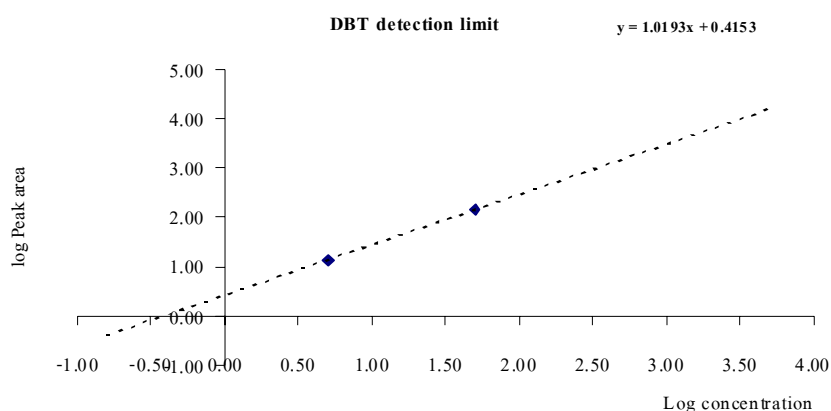
รูปที่ 3.4 กราฟมาตรฐานของ TBT.Et จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID



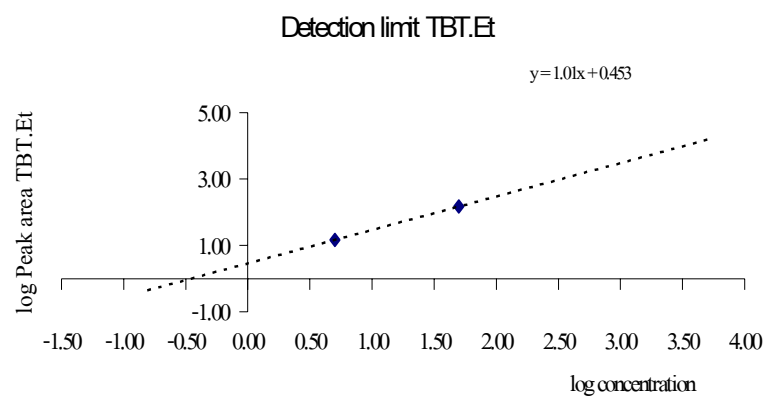
รูปที่ 3.5 กราฟมาตรฐานของ TPhT.Et จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID

3.3.2 ผลการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์

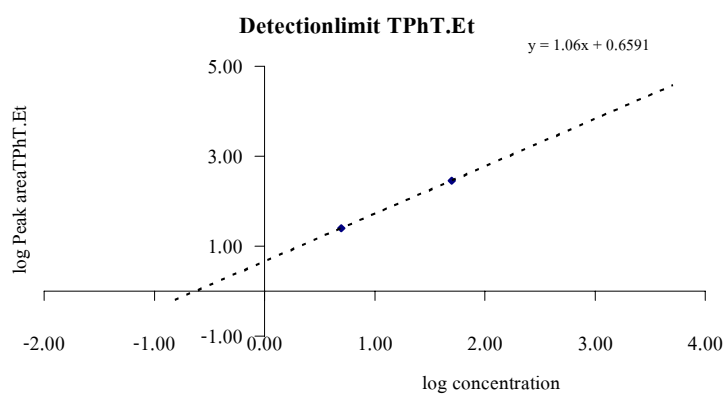
ผลการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Detection limit) ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่เครื่องสามารถวัดได้ พบว่ามีค่าสำหรับ สารทั้งสามชนิดดังแสดงในรูปที่ 3.6 – 3.8 และตารางที่ 3.1 โดยเมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารบิวทิลทิน และฟีนิลทิน พบสารฟีนิลทินจะให้สัญญาณการตอบสนอง (Response signal) ต่อหน่วยความเข้มข้นที่สูงกว่า ทำให้สามารถวิเคราะห์ลงไปได้ต่ำกว่า



รูปที่ 3.6 ผลการศึกษาค่า detection limit ของ DBT.Et₂



รูปที่ 3.7 ผลการศึกษาค่า detection limit ของ TBT.Et



รูปที่ 3.8 ผลการศึกษาค่า detection limit ของ TPhT.Et

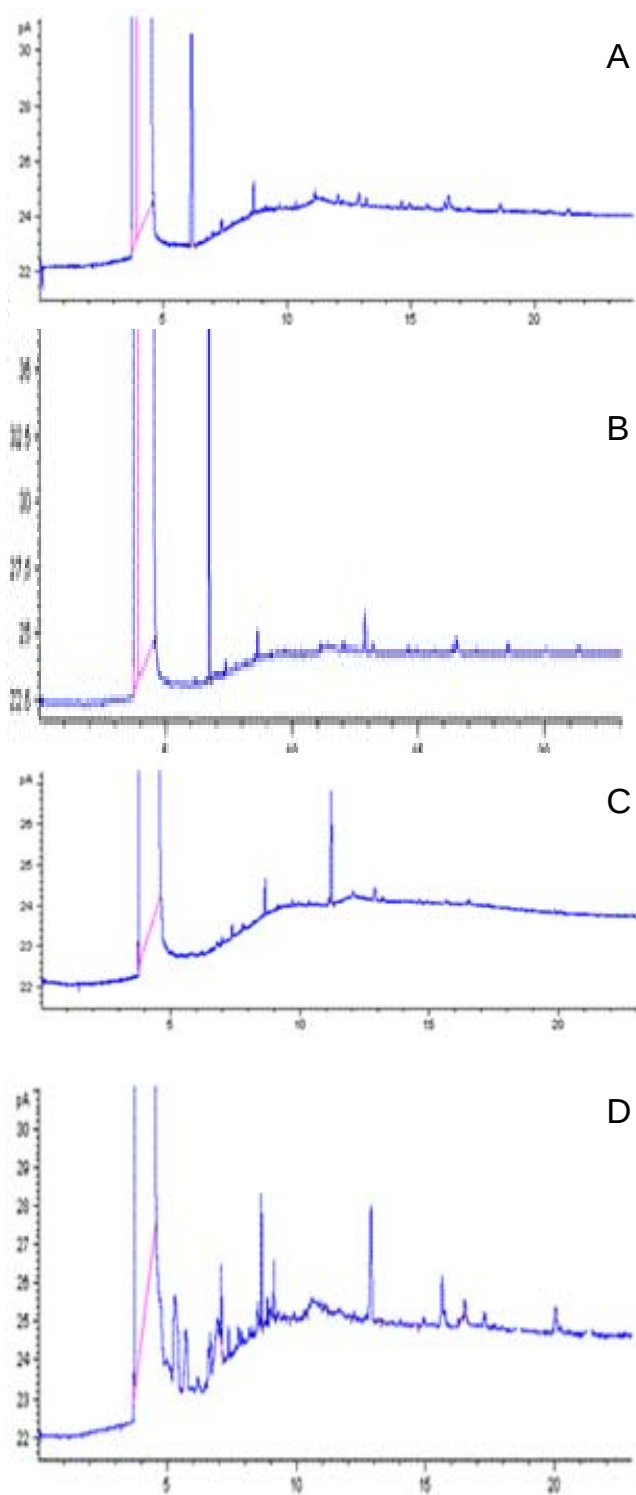
ตารางที่ 3.1 สรุปค่า detection limit ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์

standard	ค่า detection limit (ppm)
DBT.Et ₂	0.36
TBT.Et	0.39
TPhT.Et	0.24

3.4 ผลการวิเคราะห์สารกลุ่มดีบุกอินทรีย์ในสารที่สกัดได้จากตะกอนดินด้วยเทคนิค GC-FID

สารมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ tributyltin chloride (TBT), dibutyltin dichloride (DBT) และ triphenyltin chloride (TPhT) หลังถูกนำมาเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่เอทิลด้วยสาร STEB พบว่าสามารถให้สัญญาณกับเครื่อง GC-FID โดยมีพีคของ DBT.Et₂ TBT.Et และ TPhT.Et ปรากฏที่เวลา 7.008, 8.225 และ 11.681 นาทีตามลำดับ (รูปที่ 3.9 A, B และ C)

อย่างไรก็ตามในเบื้องต้น ยังไม่สามารถตรวจพบพีคสัญญาณที่พบในการวิเคราะห์สารสกัดที่ผ่านการเตรียมอนุพันธ์ด้วยวิธีเดียวกัน ที่เวลาที่ตรงกับสารประกอบกลุ่มดีบุกอินทรีย์ทั้งสามชนิดในการศึกษาเบื้องต้นนี้ (รูปที่ 3.9 D) ซึ่งอาจเนื่องมาจากการรบกวนขององค์ประกอบที่อยู่ในตะกอนดินจากทะเล ทำให้ระดับ base line ของสัญญาณของสารสกัดมีค่าในระดับที่สูงกว่ากรณีการวิเคราะห์สารมาตรฐาน



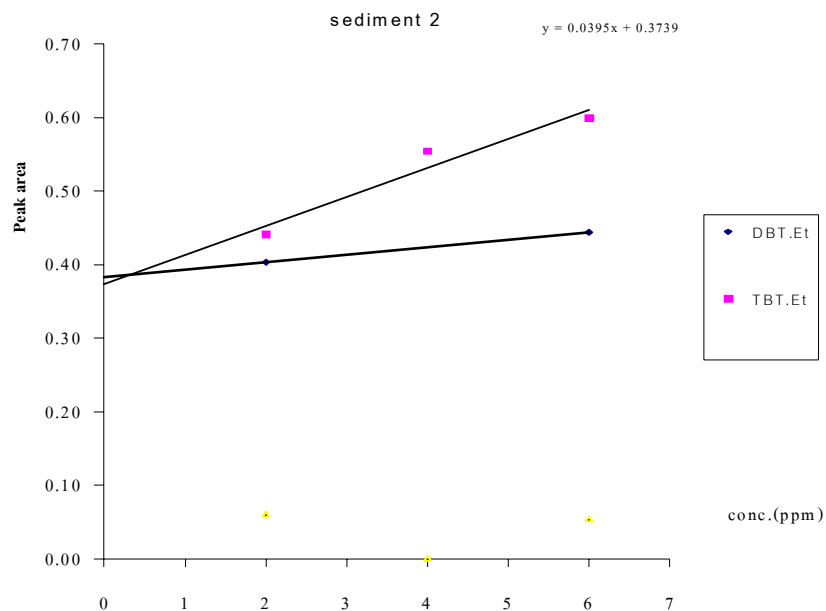
รูปที่ 3.9 โครมาโทแกรมแสดงพิกัดสัญญาณของ DBT.Et₂ (A), TBT.Et (B), TPhT.Et (C) และสารที่ได้จากการสกัดตะกอนดินที่ผ่านการเตรียมอนุพันธ์ด้วยวิธีเดียวกัน (D)

3.5 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารไดบุกอินทรีย์ในตะกอนดินในอ่าวปัตตานี

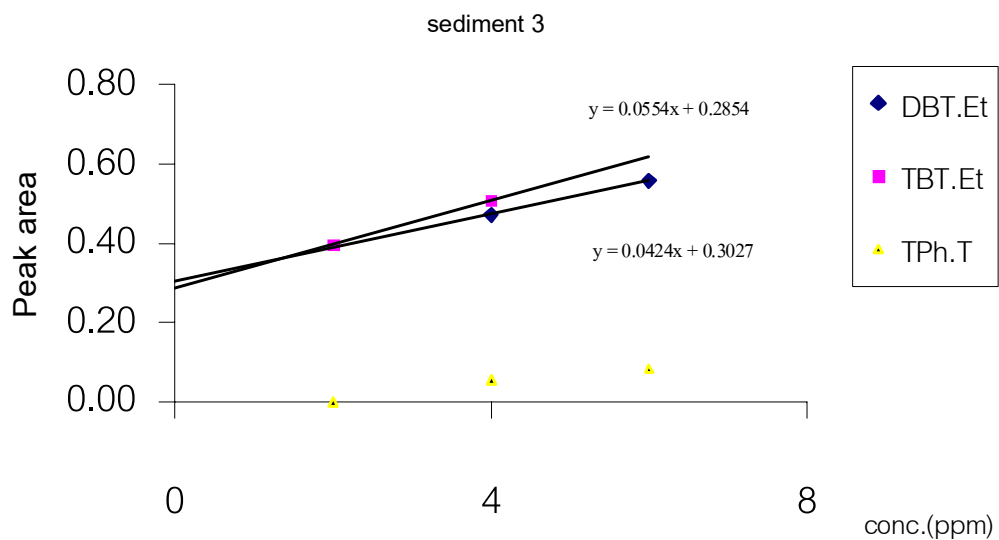
จากการศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณสารไดบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดินในอ่าวปัตตานี จ.ปัตตานี จำนวน 9 จุด จากผลการศึกษาทุกจุดตรวจไม่พบสารไดบุกอินทรีย์ ในขณะที่ตรวจพบสารไดบุกอินทรีย์ในช่วง 7.48 ถึง 11.60 ที่บริเวณฝั่งทะเลเปิดด้านบ้านรูสะมิแลซึ่งเป็นหมู่บ้านชาวประมงที่มีเรือหางยาวหาปลาขนาดเล็ก อยู่จำนวนมากและมีการซ่อมแซมและทาสีเรือในบริเวณดังกล่าว และในบริเวณอ่าวตอนในใกล้แหลมดาฮี แหลมโพธิ์และบ้านตันหยงลุโล๊ะ ซึ่งกระแสน้ำอาจมีการพัดพาตะกอนจากหมู่บ้านชาวประมงที่มีการทาสีเรือมาสะสมในบริเวณดังกล่าว สำหรับสารประกอบฟีนิลพบเพียงจุดเดียวที่บ้านแหลมโพธิ์โดยอยู่ในระดับที่ต่ำมากใกล้เคียงกับระดับขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ปริมาณของสารประกอบไดบุกอินทรีย์ในตะกอนดินในอ่าวปัตตานี ($\mu\text{g/g}$ น้ำหนักแห้ง)

ตำแหน่งที่	DBT	TBT	TPhT
1.มอ.	nd	nd	nd
2.รูสะมิแล	nd	10.68	nd
3.แหลมดาฮี	nd	7.48	nd
4.แหลมโพธิ์	nd	11.6	1.45
5.บ้านบุดี	nd	nd	nd
6.บ้านตะโล๊ะสะมิแล	nd	nd	nd
7.บ้านดาโต๊ะ	nd	nd	nd
8.บ้านตันหยงลุโล๊ะ	nd	7.84	nd
9.บ้านแหลมนก	nd	nd	nd



รูปที่ 3.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Peak area ของ DBT.Et₂, TBT.Et และ TPhT.Et กับ ความเข้มข้น (ppm) ในตะกอนดินตำแหน่งที่ 2

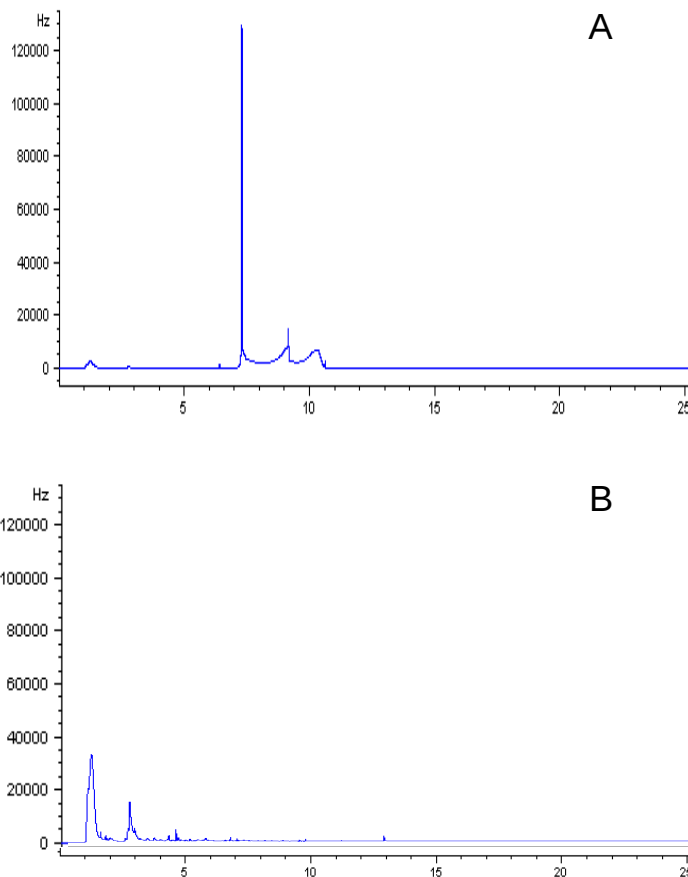


รูปที่ 3.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Peak area ของ DBT.Et₂, TBT.Et และ TPhT.Et กับ ความเข้มข้น (ppm) ในตะกอนดินตำแหน่งที่ 3

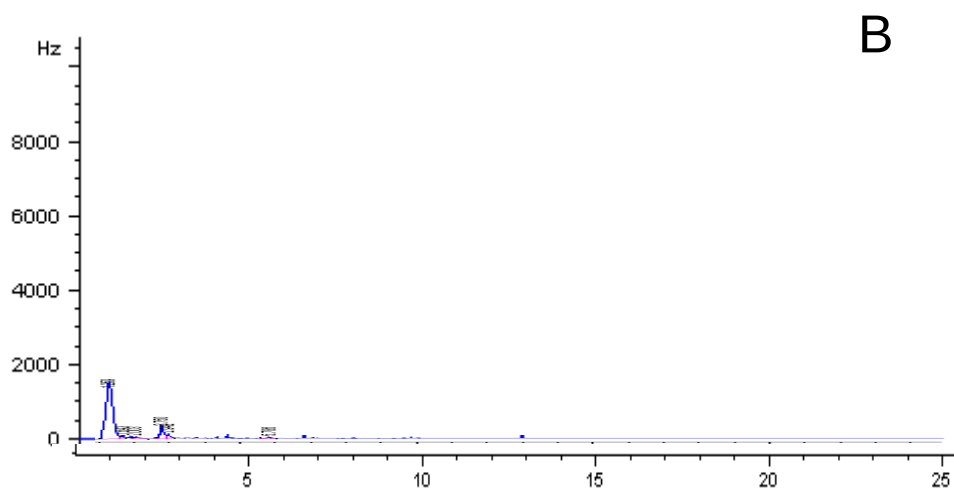
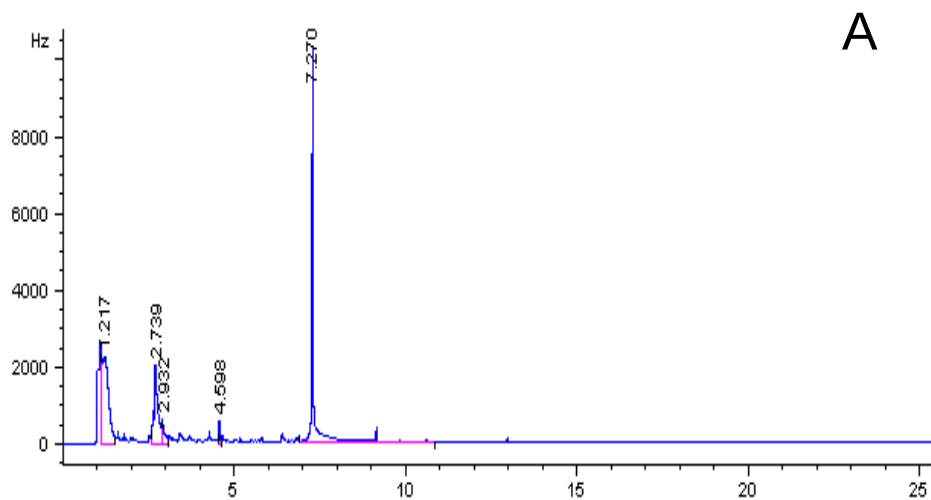
3.6 ผลการศึกษาการใช้ผงทองแดงเพื่อลดสัญญาณรบกวนการวิเคราะห์สารดีบุกอินทรีย์ใน

สารสกัดจากตะกอนดินจากทะเล

เพื่อเพิ่มขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Limit of determination) ของสารดีบุกอินทรีย์ ในตะกอนดินจากทะเล ได้ทำการปรับปรุงเทคนิคการเตรียมตัวอย่างเพิ่มเติมโดยการเติมผงโลหะทองแดงลงในตัวอย่างตะกอนดิน จากผลการศึกษาพบว่าสามารถลดขนาดของสัญญาณของสารรบกวนในช่วง 7 – 11 นาที ซึ่งไม่ตรงกับพีคสัญญาณของสารดีบุกอินทรีย์ลงได้อย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 โครมาโทแกรมเปรียบเทียบการไม่เติม Cu (A) และเติม Cu (B) ในสารที่สกัดได้ในตะกอนดิน (ตำแหน่งที่ 2) โดยไม่ผ่านการ ethylation เพื่อศึกษาการลดการรบกวนของซัลเฟอร์ เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย GC- μ ECD



รูปที่ 3.13 โครมาโทแกรมเปรียบเทียบการไม่ใช้ Cu (A) และ ใช้ Cu (B) ที่ได้จากการสกัดโดยใช้ hexane โดยไม่ผ่านการ ethylation ในตะกอนดินตำแหน่งที่ 6 ด้วยเครื่อง GC - μ ECD

เมื่อเปรียบเทียบการใส่ผงคอปเปอร์และไม่ใส่ลงในสารที่สกัดได้ในตะกอนดิน พบว่า สัญญาณรบกวนจากการสกัดที่ไม่ใส่ผงคอปเปอร์มีขนาดสัญญาณสูงมากกว่าของสัญญาณของสารสกัดที่ใส่ผงคอปเปอร์ อย่างชัดเจน ดังนั้น การใช้ผงคอปเปอร์สามารถลดปัญหาสัญญาณรบกวนได้ ซึ่งสัญญาณดังกล่าว น่าจะเป็นสัญญาณรบกวนจากซัลเฟอร์ (Ref, year)

3.7 การศึกษาชนิดของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ในตะกอนดิน

ได้ทำการศึกษาชนิดของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ในตะกอนดินโดยใช้เทคนิค GC – MS โดยตะกอนดินที่ทำการศึกษาเก็บมาจากบริเวณป่าชายเลน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
สถานะของเครื่อง GC-MS

Gas chromatography/Mass spectrometer (HP 5890 GC/HP 5972 MSD)

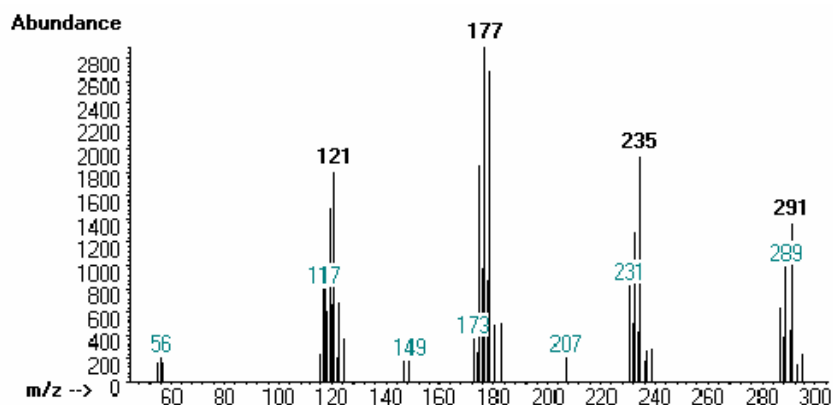
เทคนิคการวิเคราะห์ : Electron Ionization

สถานะการวิเคราะห์ : Gas chromatography Mass spectrometry
Inlet temperature 250 ° C Actiquisition mode Scan
Oven Initial temperature 80 ° C Mass range 30-500 amu
Ramp temperature 20 ° C/min Solvent delay time 7.0 min
Final temperature 280 ° C 20 min
Column HP-5

3.7.1 การวิเคราะห์โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานดีบุกอินทรีย์

3.7.2 การวิเคราะห์สเปกตรัมของสารมาตรฐานดีบุกอินทรีย์

จากการศึกษามวลที่เป็นลักษณะเฉพาะ (Characteristic mass) ของสารดีบุกอินทรีย์ที่ทำการศึกษา พบข้อสรุปดังนี้ มวลที่เป็นลักษณะเฉพาะสำหรับ TBT.Et ได้แก่มวลต่อประจุ 120 (Sn^{+}) และ 207 ($(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Sn}^{+}$) สำหรับ DBT.Et₂ ได้แก่มวลต่อประจุ 149 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{+}$) และ 207 ($(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Sn}^{+}$) และ TPhT.Et ได้แก่มวลต่อประจุ 120 (Sn^{4+}) และ 197 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}^{3+}$) ในขณะที่สารมาตรฐาน Tetraethyltin มีมวลที่เป็นลักษณะเฉพาะที่ 120 (Sn^{+}) และ 234 ($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}^{+}$)



รูปที่ 3.14 สเปกตรัมของ TeBT

ตารางที่ 3.3 The characteristic mass of the fragments of ethylated organotin compounds

(The m/z used in quantification is underlined).

Ethylated organotin compounds	m/z
TBT.Et	55 ($C_4H_9^-$), <u>120</u> (Sn^{+}), 151 ($(C_2H_5^-)Sn^{+}$), 177 ($(C_4H_9^-)Sn^{+}$), <u>207</u> ($(C_4H_9^-)(C_2H_5^-)Sn^{+}$), 263 ($(C_4H_9^-)_2(C_2H_5^-)Sn^{+}$) and 291 ($(C_4H_9^-)_3Sn^{+}$)
DBT.Et ₂	55 ($C_4H_9^-$), 120 (Sn^{+}), <u>149</u> ($(C_2H_5^-)Sn^{+}$), <u>207</u> ($(C_4H_9^-)(C_2H_5^-)Sn^{+}$) and 263 ($(C_4H_9^-)_2(C_2H_5^-)Sn^{+}$)
TPhT.Et	77 ($C_6H_5^-$), <u>120</u> (Sn^{4+}), <u>197</u> ($(C_6H_5^-)Sn^{3+}$) and 351 ($(C_6H_5^-)_3Sn^{+}$)

อย่างไรก็ตามผลการศึกษาวเคราะห์สารสกัดที่ได้จากตะกอนดินจากอ่าวปัตตานี พบว่าประสิทธิภาพของ mass analyzer ของเครื่อง GC-MS รุ่น HP 5890 GC/HP 5972 MSD ที่ใช้ในการศึกษานี้ ยังไม่เพียงพอที่จะตรวจวัดสัญญาณของสารกลุ่มไดบุกอินทรีย์ในระดับที่มีอยู่ในตะกอนดินจากทะเลที่ทำการศึกษา

4. สรุปและอภิปรายผลการศึกษา

ในช่วงแรกของงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาเบื้องต้นถึงการเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่เอซิลให้สารประกอบโลหะอินทรีย์ โดยใช้สาร sodium tetraethylborate (STEB หรือ NaBEt_4) เพื่อให้สารโลหะอินทรีย์ที่สามารถถูกเติมหมู่เอซิลได้ สามารถระเหยได้ง่ายขึ้น โดยทำการศึกษาตัวอย่างตะกอนดินชายฝั่งทะเล เพื่อศึกษาปริมาณการรบกวนการทำปฏิกิริยาการเติมหมู่เอซิลซึ่งอาจเกิดขึ้นจากองค์ประกอบต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตะกอนดินจากทะเลต่อการวิเคราะห์สารกลุ่มไดบุกอินทรีย์ โดยทำการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอนดินหลังผ่านการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID และ GC-ECD ซึ่งเป็นตัวตรวจวัดที่มักพบในห้องปฏิบัติการเคมีของหน่วยงานราชการและเอกชนทั่วไป

4.1 สรุปและอภิปรายผลการเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่เอซิลเพื่อวิเคราะห์สารประกอบโลหะอินทรีย์ในตะกอนดินในคราวเดียวกันด้วยเทคนิค GC

จากผลการศึกษาพบเมื่อใช้สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์สารกลุ่มไดบุกอินทรีย์ด้วยเทคนิค GC-FID พบสารที่สามารถระเหยได้ในอุณหภูมิช่วง $125\text{--}275^\circ\text{C}$ เพิ่มขึ้น โดยพบจำนวนพีคของสัญญาณที่ได้ในกรณีของสารสกัดที่ได้จากตะกอนดินหลังผ่านการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิลในช่วงเวลา 5-7 นาที เมื่อเปรียบเทียบกับสารสกัดจากตะกอนดินชุดเดียวกันที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอซิล ซึ่งน่าจะเป็นสัญญาณของโลหะอินทรีย์บางกลุ่มที่สามารถถูกเติมหมู่เอซิลได้ โดยสารอนุพันธ์ของเอซิลโลหะอินทรีย์ที่มีอยู่ในตะกอนดินจากทะเลน่ามีจุดเดือดต่ำ จากข้อมูลการให้อุณหภูมิของคอลัมน์และค่า retention time คาดว่าสารอนุพันธ์ของเอซิลโลหะอินทรีย์กลุ่มนี้น่าจะมีจุดเดือดต่ำกว่า 275°C

สำหรับผลการศึกษาสภาวะเบื้องต้นของการใช้เครื่อง GC-ECD ในการวิเคราะห์สารที่สกัดได้จากตะกอน พบพีคของสัญญาณขนาดใหญ่ในช่วง 2.4-2.7 นาทีของสารสกัดที่ได้จากตะกอนดินที่ผ่านการเติมหมู่เอซิล

จากลักษณะของโครมาโทแกรมที่ได้จากตัวตรวจวัดทั้งสองชนิด พบตัวตรวจวัดแบบ FID มีศักยภาพในการวิเคราะห์สารกลุ่มโลหะอินทรีย์มากกว่าตัวตรวจวัดแบบ ECD แม้ว่าจะมีรายงานกล่าวถึงการใช้ตัวตรวจวัดแบบ ECD สามารถตรวจวัดสารปรอทอินทรีย์ (RHg) ได้ นอกเหนือจากการใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบกลุ่มออร์แกโนเฮไลด์ ทั้งนี้เนื่องจากการมีจำนวนพีคของสัญญาณที่มีจำนวนมากกว่าแบบ ECD อันน่าจะเนื่องมาจากตัวตรวจวัดแบบ FID สามารถตรวจวัดหมู่ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบของโลหะอินทรีย์ได้ ในการศึกษาขั้นต่อไปจึงควรทำการพัฒนาการวิเคราะห์สารกลุ่มโลหะอินทรีย์ด้วยตัวตรวจวัดแบบ FID

4.2 สรุปและอภิปรายผลการศึกษากาแฟมาตรฐานและขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์

จากการศึกษาสัญญาณของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ทั้งสามชนิดหลังทำปฏิกิริยาเติมหมู่เอทิล พบความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เพิ่มขึ้นในช่วง 2-10 ppm โดยมีค่า R^2 สูงกว่า 0.95 ทั้งสามชนิด สำหรับผลการศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่เครื่องสามารถวัดได้ของการวิเคราะห์อนุพันธ์เอทิลของสารดีบุกอินทรีย์ด้วยเทคนิค GC-FID พบมีค่าเท่ากับ 0.24, 0.36 และ 0.39 ppm สำหรับอนุพันธ์ของสารฟีนิลทิน ไตรบิวทิลทิน และไตรบิวทิลทิน ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์ของสารฟีนิลทินจะให้สัญญาณการตอบสนอง (Response signal) ต่อหน่วยความเข้มข้นสูงกว่าสารกลุ่มบิวทิลทิน

4.3 สรุปและอภิปรายผลการวิเคราะห์สารกลุ่มดีบุกอินทรีย์ในสารที่สกัดได้จากตะกอนดินด้วยเทคนิค GC-FID

หลังนำสารมาตรฐานดีบุกอินทรีย์ tributyltin chloride (TBT), dibutyltin dichloride (DBT) และ triphenyltin chloride (TPhT) มาเตรียมอนุพันธ์โดยการเติมหมู่เอทิลด้วยสาร STEB พบสามารถให้สัญญาณกับเครื่อง GC-FID โดยมีพีคของ DBT.Et₂, TBT.Et และ TPhT.Et ปรากฏที่เวลา 7.008, 8.225 และ 11.681 นาที ตามลำดับ พบการปรากฏของสัญญาณเป็นไปตามขนาดของโมเลกุลโดยอนุพันธ์ของสารฟีนิลทินพบมีจุดเดือดสูงที่สุด

จากการนำตัวอย่างตะกอนดินมาทำการเตรียมสารอนุพันธ์และทำการวิเคราะห์สารสกัดที่ได้ ในเบื้องต้นพบว่าไม่สามารถตรวจพบพีคสัญญาณที่เวลาที่ตรงกับสารประกอบกลุ่มดีบุกอินทรีย์ทั้งสามชนิด ซึ่งอาจเนื่องมาจากการรบกวนขององค์ประกอบที่อยู่ในตะกอนดินจากทะเล ทำให้ระดับ base line ของสัญญาณของสารสกัดมีค่าในระดับที่สูงกว่ากรณีการวิเคราะห์สารมาตรฐาน และปริมาณสารกลุ่มนี้ยังอยู่ในระดับที่ต่ำกว่าขีดจำกัดของการตรวจวัด จึงได้เลือกใช้เทคนิคการเติมสารมาตรฐาน (Standard addition) ร่วมกับการเติมหมู่เอทิลในการวิเคราะห์ปริมาณดีบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดินในอ่าวปัตตานี

4.4 สรุปและอภิปรายผลการศึกษากาแฟหาปริมาณดีบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดินในอ่าวปัตตานี

จากการศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณสารดีบุกอินทรีย์ในตัวอย่างตะกอนดินในอ่าวปัตตานี จ.ปัตตานี จำนวน 9 จุด จากผลการศึกษาทุกจุดตรวจไม่พบสารไตรบิวทิลทิน ในขณะที่ตรวจพบสารไตรบิวทิลทินในช่วง 7.48 ถึง 11.60 ที่บริเวณฝั่งทะเลเปิดด้านบ้านรูสะมิแลซึ่งเป็นหมู่บ้านชาวประมงที่มีเรือหางยาวหาปลาขนาดเล็ก อยู่จำนวนมากและมีการซ่อมแซมและทาสีเรือในบริเวณดังกล่าว และตรวจพบสารไตรบิวทิลทินในบริเวณอ่าวตอนในใกล้บริเวณแหลมดาฮี แหลมโพธิ์ และบ้านต้นหยงลูโละ ซึ่งกระแสน้ำอาจมีการพัดพาตะกอนจากหมู่บ้านชาวประมงที่มีการทาสีเรือ

มาสะสมในบริเวณดังกล่าว สำหรับสารประกอบฟีนิลทินพบเพียงจุดเดียวที่บ้านแหลมโพธิ์โดยอยู่ในระดับที่ต่ำมากใกล้เคียงกับระดับขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด

4.5 การศึกษาชนิดของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ในตะกอนดิน

ได้ทำการศึกษาชนิดของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ในตะกอนดินโดยใช้เทคนิค GC – MS โดยตะกอนดินที่ทำการศึกษาเก็บมาจากบริเวณป่าชายเลน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ โดยใช้เครื่อง GC-MS ยี่ห้อ HP 5890 GC/HP 5972 MSD โดยใช้คอลัมน์ชนิด HP-5 โดยมีแหล่งที่ทำให้เกิดไอออนแบบ Electron Ionization ศึกษาสเปกตรัมของมวลต่อประจุในช่วง 30-500 amu

ผลการศึกษาพบว่าสามารถทำการวิเคราะห์สารมาตรฐานของดีบุกอินทรีย์ที่เลือกทำการศึกษาได้ โดยพบพีคสัญญาณของ DBT.Et₂ TBT.Et และ TPhT.Et ปรากฏที่เวลา 7.008, 8.225 และ 11.681 นาที ตามลำดับ ตามขนาดน้ำหนักโมเลกุลของสารดีบุกอินทรีย์ก่อนเติมหมู่เอซิล และจากการศึกษามวลที่เป็นลักษณะเฉพาะ (Characteristic mass) ของสารดีบุกอินทรีย์ที่ทำการศึกษา พบข้อสรุปดังนี้ มวลที่เป็นลักษณะเฉพาะสำหรับ TBT.Et ได้แก่มวลต่อประจุ 120 (Sn⁺) และ 207 ((C₄H₉-)(C₂H₅-)Sn⁺) สำหรับ DBT.Et₂ ได้แก่มวลต่อประจุ 149 ((C₂H₅-)Sn⁺) และ 207 ((C₄H₉-)(C₂H₅-)Sn⁺) และ TPhT.Et ได้แก่มวลต่อประจุ 120 (Sn⁴⁺) และ 197 ((C₆H₅)Sn³⁺) ในขณะที่สารมาตรฐาน Tetraethyltin มีมวลที่เป็นลักษณะเฉพาะที่ 120 (Sn⁺) และ 234 (C₄H₉-)₂Sn⁺)

อย่างไรก็ตามผลการศึกษการวิเคราะห์สารสกัดที่ได้จากตะกอนดินจากอ่าวปัตตานี พบว่าประสิทธิภาพของ mass analyzer ของเครื่อง GC-MS รุ่น HP 5890 GC/HP 5972 MSD ที่ใช้ในการศึกษานี้ ยังไม่เพียงพอที่จะตรวจวัดสัญญาณของสารกลุ่มดีบุกอินทรีย์ในระดับที่มีอยู่ในตะกอนดินจากทะเลที่ทำการศึกษา

4.6 สรุปและอภิปรายผลการใช้ผงคอปเปอร์ใส่ลงในสารที่สกัดจากตะกอนดินเพื่อลดสัญญาณรบกวน

เพื่อศึกษาการลดการรบกวนขององค์ประกอบของตะกอนดินจากทะเล ซึ่งกลุ่มสำคัญน่าจะมาจากสารประกอบวัลเฟอร์ จึงได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของการเติมผงทองแดงหรือผงคอปเปอร์ต่อการลดสัญญาณจากสารประกอบซัลเฟอร์ โดยเปรียบเทียบการใส่ผงคอปเปอร์และไม่ใส่ลงในสารที่สกัดได้ในตะกอนดิน พบสัญญาณรบกวนจากสารสกัดที่ไม่ใส่ผงคอปเปอร์มีขนาดสัญญาณสูงมากกว่าของสัญญาณของสารสกัดที่ใส่ผงคอปเปอร์ อย่างชัดเจน ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าการใช้ผงคอปเปอร์สามารถลดปัญหาสัญญาณรบกวนในกรณีการวิเคราะห์สารโลหะอินทรีย์ในตะกอนดินจากทะเลได้

4.7 ข้อเสนอแนะ

- 1) ควรเพิ่มการใช้สาร Tripropyltin chloride (TPrT.Cl) เป็นสาร internal standard (IS) นอกเหนือจากการใช้สาร Tetraethyltin ทั้งนี้เนื่องจากสาร TPrT.Cl มีโครงสร้างใกล้เคียงกับสารกลุ่มไตรและไดอัลคิลทิน สามารถตรวจสอบประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาการเติมหมู่เอซิลได้ ไม่เหมือนกับสาร Tetraethyltin ซึ่งสามารถใช้ตรวจสอบการสกัดได้เพียงอย่างเดียว ไม่สามารถทำปฏิกิริยาการเติมหมู่เอซิลได้อีก เนื่องจากโครงสร้างมีความสมมาตรและเสถียรแล้ว
- 2) ตัวตรวจวัดแบบจับอิเล็กตรอน (Electron capture detector, ECD) น่าจะมีศักยภาพในการพัฒนาการตรวจวิเคราะห์สารปรอทอินทรีย์ในตะกอนดิน ทั้งนี้เนื่องจากตรวจพบสัญญาณของสารโลหะอินทรีย์ที่สามารถถูกเติมหมู่เอซิลได้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งคาดว่าจะน่าจะเป็นโลหะปรอท ซึ่งสามารถให้สัญญาณกับตัวตรวจวัดชนิดนี้ได้

5. เอกสารอ้างอิง

- 1) Andreae, M. O. 1983. In: Trace metals in sea waters (Eds. Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, Burton, K.W., J. D. and Goldberg, E.D.) Plenum, New York.
- 2) Ashby, J.R. and Craig, P. J. 1989. New method for the production of organometallic species for analysis from the environment; some butyl tin levels in U.K. sediments. *Sci. Total. Environ.* 78, pp. 219-232.
- 3) Ashby, J.R. and Craig, P.J. 1991. Speciation for Analysis of Organotin compounds by GC AA and GC MS after ethylation by sodium tetraethylborate, *Applied Organometallic Chemistry* 5, pp. 173-181.
- 4) Attar, K. M. 1996. Analytical methods for speciation of organotins in the environment: a review. *Appl. Organomet. Chem.* 10, pp. 317 – 337.
- 5) Cheewasedtham, W. 2000. Ph.D. Thesis. University of Aberdeen, Aberdeen, U.K.
- 6) Evans, J. C. and Karpel, S. (Eds). 1985. In: Organotin compounds in modern technology, Elsevier Science, New York.
- 7) Fent, K. 1996. Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical reviews in toxicology*, 26, pp. 3-117.
- 8) GomezAriza, J. L., Morales, E. and Giraldez, I. 1998. Spatial distribution of butyltin and phenyltin compounds on the Huelva coast (Southwest Spain) *Chemosphere* 37, pp. 937 – 950.
- 9) Mercier, A., Pelletier, E. and Hamel, J. F. 1994. Metabolism and subtle toxic effects of butyltin compounds in starfish. *Aquat. Toxicol.* 28, pp. 259 – 273.
- 10) Rapsomanikis, S. (1994). Derivatization by Ethylation with Sodium Tetraethylborate for the Speciation of Metals and Organometallics in environmental Samples. *Analyst.* 119, pp. 1429-1439.
- 11) Rapsomanikis, S., Donard, O.F.X. and Weber, J.H. (1986) Speciation of lead and methyl-lead ions in water by chromatography atomic-absorption spectrometry after ethylation with sodium tetraethylborate. *Anal. Chem.* 58, pp. 35-38.
- 12) Ritsema, R., deSmaele, T., Moens, L., deJong, A.S. and Donard, O.F.X. (1998) Determination of butyltins in harbour sediment and water by aqueous phase ethylation GC-ICP-MS and hydride generation GC-AAS. *Environmental Pollution* 99, pp. 271-277.

- 13) SaintLouis, R., Gobeil, C. and Pelletier, E. 1997. Tributyltin and its degradation products in the St. Lawrence Estuary (Canada). *Environmental Technology* 18, pp. 1209 – 1218.
- 14) Shim, W. J., Oh, J. R., Kahng, S. H., Shim, J. H. and Lee, S. H. 1999. Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay system, Korea. *Environmental Pollution* 106, pp. 351 – 357.
- 15) Stewart, C. and de Mora, S. J. 1990. A review of the degradation of tri(normal-butyl)tin in the marine environment. *Environ. Technol.* 11, pp. 565 – 570.
- 16) Thomson, J.A.J., Douglas, S., Chau, Y. K. and Maguire, RR.J. 1998. Recent studies of residual tributyltin in coastal British Columbia sediments. *Appl. Organomet. Chem.* 12, pp. 643 – 650.
- 17) Wauchope, R.D., Tobin, J. M. and Cooney, J. J. 1999. Organotin compounds and their interactions with microorganisms. *Can. J. Microbiol.* 45, pp. 541 – 544.
- 18) WHO 1990. Environmental Health Criteria 116: Tributyltin compounds, World health organization, Geneva, 273.