



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนากระบวนการไหลร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโตรโฟโตเมทรี
เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง
**Development of Flow Injection with Spectrophotometric Detection for
Determination of Hydroquinone in Cosmetics**

นางสาวเสาวภาคย์ ชีราทรง

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก กองทุนวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ: (ภาษาไทย) การพัฒนาระบบการไหลร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโตรโฟโตเมทรีเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

แหล่งเงิน: กองทุนวิจัยสถาบัน

ประจำปีงบประมาณ: 2560

จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน: 300,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย: ตั้งแต่ 1 มิถุนายน 2560 ถึง 31 พฤษภาคม 2561

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ: ผศ. ดร. เสาวภาคย์ อีราทรง

หน่วยงานต้นสังกัด: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบโพลินเจกชันร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโตรโฟโตเมทรีสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน การตรวจวัดอาศัยปฏิกิริยาการรีดิวซ์ Fe(III) ให้เป็น Fe(II) โดยไฮโดรควิโนน จากนั้น Fe(II) ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออร์โธฟีแนนโทรลินเกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีแดงของ $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ซึ่งสามารถตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่นแสง 508 นาโนเมตร ดังนั้นการเกิดสารเชิงซ้อนนี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไฮโดรควิโนน ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม ระบบที่พัฒนาขึ้นให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดไฮโดรควิโนนในช่วงความเข้มข้น 5 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร ระบบที่พัฒนาขึ้นมีความเที่ยงในการวิเคราะห์สูง (ร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าน้อยกว่า 1.15) และมีความแม่นยำสูง (ร้อยละค่าการวิเคราะห์คืนกลับอยู่ในช่วง 99.9 ถึง 111.8) วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่ง และทำการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีทางสถิติ *t*-test พบว่าทั้งสองวิธีให้ผลลัพธ์วิเคราะห์ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 นอกจากนี้งานวิจัยยังได้ขยายขอบเขตการศึกษา โดยพัฒนาขั้วไฟฟ้ากราไฟท์แบบพิมพ์สกรีนขนาดเล็ก เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ในการวิเคราะห์ทำการหดยอดไฮโดรควิโนนปริมาตร 60 ไมโครลิตรลงบนขั้วไฟฟ้า จากนั้นทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.8 ถึง 0.6 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จากผลการทดลองพบว่า ค่ากระแสไฟฟ้าแคโทดิกของปฏิกิริยารีดักชันแปรผันตามความเข้มข้นไฮโดรควิโนน โดยให้ความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.23 ถึง 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ 0.07 มิลลิโมลต่อลิตร และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของการวัด (RSD) มีค่าต่ำกว่า 0.63 %

เว้น 1 บรรทัด

คำสำคัญ: ไฮโดรควิโนน, ระบบโพลอินเจคชัน, สเปกโตรโฟโตเมทรี, เครื่องสำอาง, ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน, ไซคลิกโวลแทมเมทรี

Research Title: Development of Flow Injection with Spectrophotometric Detection for Determination of Hydroquinone in Cosmetics

Researcher: Asst. Prof. Dr. Saowapak Teerasong

Faculty: Science

Department: Chemistry


King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

In this work, flow injection analysis (FIA) with spectrophotometric detection for determination of hydroquinone is developed. The detection is based on the reduction of Fe(III) to Fe(II) by hydroquinone. In the presence of *o*-phenanthroline (phen), Fe (II) can react with phen, giving a colored complex of $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. The formation of resulting complex is proportional to hydroquinone concentration, which can be spectrophotometrically monitored at 508 nm. Under optimum condition, the linear range for determination of hydroquinone was obtained from 5 to 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$. This method provided high precision (%RSD < 1.15) and high accuracy (recovery = 99.9 – 111.8%). The developed FIA method was applied to determination of hydroquinone in skin whitening samples. The obtained results were validated against HPLC method. Results obtained by the developed FIA method and those obtained by HPLC method were not significant difference at 95% confidence level. This research was extended the investigation by fabricating a screen-printed graphene electrode (SPGE) for analysis of hydroquinone. The electrochemical detection was based on cyclic voltammetry. For analysis, 60 μL volume of hydroquinone was dropped onto the electrode. The potentials were applied from -0.8 to 0.6 V with a scan rate of 100 mV s^{-1} . Under the optimized condition, a reduction peak current response for hydroquinone was linear in

the range of 0.23 to 5.0 mM. The detection limit of 0.07 mM of hydroquinone was obtained. The relative standard deviation (RSD) of measurement was less than 0.63 %.

Keywords: Hydroquinone, Flow injection analysis, Spectrophotometry, Cosmetic, Screen-printed graphene electrode, Cyclic voltammetry



กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ในการเอื้อเฟื้อเครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในทุน พัฒนานักวิจัย (KREF046002) จากแหล่งทุน กองทุนวิจัยสถาบัน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560

เสาวภาคย์ ชีราทรง
ผู้วิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญภาพ.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 เมลานิน (melanin).....	4
2.2 สารไวท์เทนนิ่ง.....	5
2.3 ไฮโดรควิโนน.....	9
2.4 Flow Injection Analysis.....	13
2.5 วิธีดั้งเดิมที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน.....	16
2.6 งานวิจัยนี้.....	27
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	29
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	29
3.2 การเตรียมสารละลาย.....	30
3.3 วิธีดำเนินการทดลอง.....	32
3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน.....	37
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	39
4.1 ผลการศึกษาความเป็นไปได้ ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยอาศัยการทำปฏิกิริยารีดักชันของเหล็ก ด้วยการวิเคราะห์แบบ batch.....	39
4.2 ผลการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์.....	40

4.3 กราฟมาตรฐานที่ได้จากสภาวะการทดลองที่เหมาะสม.....	47
4.4 ประเมินคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์.....	48
4.5 ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน ด้วยเทคนิคโครมาโท กราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC).....	50

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.6 ผลการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของซึ่วไฟฟ้าด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	51
4.7 ศึกษาเสถียรภาพของซึ่วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน.....	54
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	55
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากการวิจัย	56
เอกสารอ้างอิง	57
ภาคผนวก	63
ภาคผนวก ก.....	64
ภาคผนวก ข.....	68
ภาคผนวก ค.....	83
ภาคผนวก ง.....	92
ประวัตินักวิจัย	94

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 สรุปผลการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน โดยอาศัยระบบโพลีอินเจคชันที่พัฒนาขึ้น.....	46
4.2 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน ในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่ง.....	48
4.3 แสดงค่าเฉลี่ย ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เมื่อวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 5, 10, 50, 100, 250 ไมโครโมลต่อลิตร ซ้ำ 3 ครั้ง ด้วยระบบ FIA ที่พัฒนาขึ้น.....	49
4.4 สรุปคุณลักษณะของวิธีวิเคราะห์ในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัย ระบบการไหล FIA ที่พัฒนาขึ้น.....	50
4.5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่ง โดยวิธี FIA ที่พัฒนาขึ้นและวิธี HPLC.....	51
4.6 สรุปคุณลักษณะของวิธีวิเคราะห์ในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราไฟท์แบบพิมพ์สกรีน และอาศัยการวิเคราะห์แบบหยดเดียว (single drop analysis).....	54

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 ปฏิบัติการที่ใช้ในการตรวจวัดไฮโดรควิโนนในงานวิจัยนี้.....	2
2.1 กระบวนการสร้างเมลานินภายใน Epidermal melanosomes.....	5
2.2 โครงสร้างทางเคมีของไฮโดรควิโนน.....	9
2.3 กลไกการยับยั้งกระบวนการสร้างเม็ดสีเมลานินโดยไฮโดรควิโนน.....	10
2.4 แสดงลักษณะผิวหนังผู้ป่วยที่รักษาฝ้าด้วยยาที่มีไฮโดรควิโนน (A) มีเม็ดสีเมลานินสีน้ำตาลเพิ่มมากขึ้น และ (B) มีฝ้าเส้นเลือดบนผิวแก้ม.....	11
2.5 แสดงลักษณะของฝ้าถาวรสีน้ำตาลเข้ม มีลักษณะเป็นตุ่มนูน (caviar – like) ที่เกิดจากการ ใช้ไฮโดรควิโนนเป็นระยะเวลานาน.....	12
2.6 แสดงลักษณะสีผิวของผู้ป่วยโรคต่างขาที่เกิดจากการใช้ไฮโดรควิโนน.....	12
2.7 แสดงส่วนประกอบของระบบ FIA.....	13
2.8 แสดงการทำงานของ Peristaltic pump.....	14
2.9 แสดงการทำงานของ six–port injection valve.....	14
2.10 แสดงรูปแบบต่างๆ ของ reactors.....	15
2.11 แสดงการใช้ mini – column ในการ preconcentration ในระบบ FIA.....	15
2.12 แสดงการใช้ phase separator ในการสกัดในระบบ FIA.....	16
2.13 แสดงปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรควิโนน.....	27
3.1 ระบบโพลอินเจคชันที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน.....	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 ระบบโพลอินเจคชันเบื้องต้นที่ใช้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน; Buffer: อะซิเตตบัฟเฟอร์, Fe(III): สารละลายเหล็ก (III), Phen: สารละลายอโรฟี-แนโนโทรลีน, PP: Peristaltic Pump, IV: Injection Valve, MC1: mixing coil1, MC2: mixing coil 2, MC3: mixing coil 3 และ D: เครื่องยวี่-วิลีเบล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ตรวจวัดที่ 508 นาโนเมตร.....	34
3.3 (ก) ชุดอุปกรณ์ในการสร้างกราฟอินสัระจากแท่งคาร์บอน และ (ข) หมักนำไฟฟ้ากราฟีนเพล.....	37
3.4 แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน.....	38
4.1 แสดง (ก) สเปกตรัมของสารเชิงซ้อน $[Fe(phen)_3]^{2+}$ และ (ข) กราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนนในช่วงความเข้มข้น 0.1 – 20.0 ไมโครโมลต่อลิตร ด้วยวิธีแบบ batch.....	40
4.2 แสดง (ก) กราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนนช่วงความเข้มข้น 10 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร (ข) สัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายแบลงค์ (3 ซ้ำ) เมื่อใช้บัฟเฟอร์พีเอชต่างๆ เป็นสารละลายตัวพา.....	41
4.3 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 100 และ 250 ไมโครโมลต่อลิตร กับสารละลายเหล็ก (III) ความเข้มข้นต่างๆ.....	42

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 แสดงกราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนน ช่วงความเข้มข้น 10-250 ไมโครโมลต่อลิตร เมื่อใช้สารละลายอโรฟีแนโนโทรลีนความเข้มข้นต่างๆ.....	43
4.5 แสดง (ก) กราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนน ช่วงความเข้มข้น 5 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร (ข) สัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 0, 5 และ 10 ไมโครโมลต่อลิตร เมื่อฉีดตัวอย่างเข้าสู่ระบบที่ปริมาตรต่างๆ.....	44
4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูงพีคของสารมาตรฐานไฮโดรควิโนน 100 ไมโครโมลต่อลิตร และอัตราการวิเคราะห์ เมื่อผลักสารด้วยอัตราการไหลต่างๆ.....	45
4.7 แสดงกราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนน ช่วงความเข้มข้น 10 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร เมื่อใช้ MC1 ที่ความยาว 0 และ 50 เซนติเมตร.....	45
4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูงพีคของสารมาตรฐานไฮโดรควิโนน 100 ไมโครโมลต่อลิตร และอัตราการวิเคราะห์ เมื่อใช้ MC2 และ MC3 ที่ความยาวต่างๆ.....	46
4.9 แสดงตัวอย่างสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น	

0 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร ด้วยระบบโพลอินเจคชันที่พัฒนาขึ้น.....	47
4.10 กราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนนช่วงความเข้มข้น 5 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร.....	48
4.11 ภาพถ่ายจาก SEM ของ (ก) ขั้วไฟฟ้าพิมพ์คาร์บอน และ (ข) ขั้วไฟฟ้าพิมพ์กราฟีน.....	52
4.12 รูปแสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น (จาก a ถึง h): 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, และ 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้ขั้วไฟฟ้า กราฟีนแบบพิมพ์สกรีน และใช้การวิเคราะห์แบบหดยเดี่ยว	52
4.13 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิกกับความเข้มข้นสารละลาย มาตรฐานไฮโดรควิโนน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลต่อลิตร พีเอช 7.0 อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน.....	53
4.14 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีนเดิมในการวิเคราะห์ สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร (ก) ขวดที่ 1 (ข) ขวดที่ 2 และ (ค) ขวดที่ 3 ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลต่อลิตร พีเอช 7.0 อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	54

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่ง (whitening) ได้รับความนิยมอย่างมาก ทำให้มีการผลิตผลิตภัณฑ์เหล่านี้ออกมาวางจำหน่ายในท้องตลาดเป็นจำนวนมาก ซึ่งแต่ละผลิตภัณฑ์ก็มีส่วนประกอบของสารไวท์เทนนิ่งแตกต่างกันไป เช่น วิตามินซี วิตามินอี และกรดเอเอชเอ เป็นต้น ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) เป็นสารไวท์เทนนิ่งชนิดหนึ่งที่มีความสามารถในการยับยั้งกระบวนการสร้างเม็ดสีของผิวหนังที่เรียกว่า เมลานิน (melanin) จึงมีผลทำให้ผิวขาวขึ้นได้และได้ผลเร็ว

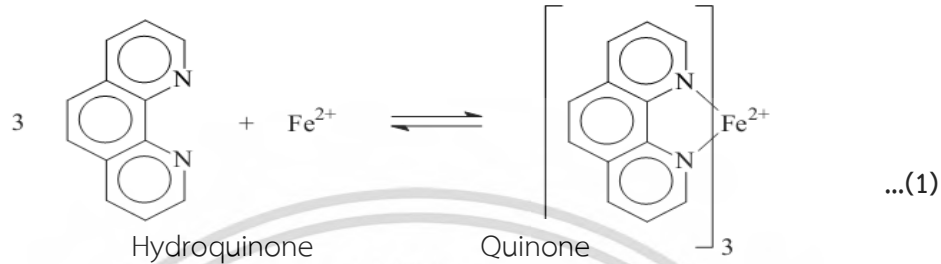
อย่างไรก็ตามไฮโดรควิโนนมีผลข้างเคียงทำให้เกิดการระคายเคืองผิว ผิวมีความไวต่อแสงมากขึ้น เกิดจุดด่างขาวที่หน้า หากใช้ติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเนื้อเยื่อภายในผิวหนังทำให้เกิดเป็นฝ้าถาวร และอาจเป็นสารก่อมะเร็งในผิวหนังได้ [1,2] เนื่องจากมีการศึกษาและทดลองในหนูทดลองพบว่า สารไฮโดรควิโนนมีความเป็นพิษ โดยมีค่า LD50 orally in rats มากกว่า 375 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักตัวหนู 1 กิโลกรัม และยังพบว่าไฮโดรควิโนนเป็นสารก่อกลายพันธุ์และมะเร็งในหนูทดลอง [3] ทำให้หลายประเทศไม่อนุญาตให้มีการใช้ไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

สำหรับประเทศไทย ไฮโดรควิโนนถูกกำหนดเป็นสารต้องห้ามในเครื่องสำอางตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่องกำหนดวัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง (ฉบับที่ 2) ประกาศ ณ วันที่ 30 ธันวาคม พ.ศ. 2554 โดยอนุญาตให้ใช้ไฮโดรควิโนนได้เฉพาะในผลิตภัณฑ์ชุดทำเล็บเทียม ในอัตราส่วนสูงสุดในผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปไม่เกิน 0.02% เท่านั้น [4,5]

อย่างไรก็ตามยังคงมีการตรวจพบการปนเปื้อนของไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง [6] เนื่องจากผู้ผลิตบางรายต้องการลดต้นทุนในการผลิต โดยการเติมวัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น พรอท และไฮโดรควิโนน แทนการใส่สารไวท์เทนนิ่งประเภทวิตามินซี วิตามินอี และเอเอชเอ เนื่องจากสารดังกล่าวมีราคาแพงและเห็นผลช้ากว่า ดังนั้นจึงมีงานวิจัยต่างๆ ถูกพัฒนาขึ้น เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน เช่น การใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีและเคมีไฟฟ้า ซึ่งมีข้อดีคือให้ความไวและความจำเพาะเจาะจงในการวิเคราะห์ที่ดี อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน มีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการใช้เครื่องมือที่ยุ่ยยาก ต้องอาศัยความชำนาญในการใช้เครื่องมือ เครื่องมือวิเคราะห์ราคาแพงและมีขนาดใหญ่ ทำให้ยากต่อการเคลื่อนย้ายสำหรับการวิเคราะห์ภาคสนาม

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ (1) พัฒนาระบบโฟลอินเจคชัน (Flow Injection Analysis: FIA) ร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมตรีสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยการตรวจวัดอาศัยปฏิกิริยาการรีดิวซ์ Fe(III) ให้เป็น Fe(II) ด้วยไฮโดรควิโนน จากนั้น Fe(II) ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออร์โธฟีแนนโทรลีน

เกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีแดงของ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ [7] ซึ่งดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นแสง 508 นาโนเมตร ดังนั้นการเกิดสารเชิงซ้อนนี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไฮโดรควิโนน (รูปที่ 1.1) 2H^+



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการตรวจวัดไฮโดรควิโนนในงานวิจัยนี้ [7]

วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้เป็นวิธีที่ง่าย ให้ค่าความแม่นยำและความเที่ยงในการวิเคราะห์สูง มีความรวดเร็วในการวิเคราะห์ และมีความน่าเชื่อถือในการนำไปวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

(2) พัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ทำการวิเคราะห์โดยการหดยดสารละลายไฮโดรควิโนนในระดับไมโครลิตรลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี เนื่องจากกราฟีนมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี จึงทำให้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีความไวในการวิเคราะห์เพียงพอสำหรับการตรวจวัดไฮโดรควิโนนในผลิตภัณฑ์ไวเทนนิง นอกจากนี้ขั้วที่พัฒนาขึ้นมีขนาดเล็ก จึงสามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อไปใช้ในงานวิเคราะห์ภาคสนามได้ และยังสามารถใช้สารในการวิเคราะห์ในปริมาณที่น้อยอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 พัฒนาระบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมทรี เพื่อการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2.2 พัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน และอาศัยการวิเคราะห์แบบหยาบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน

1.2.3 นำวิธีที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาปฏิกิริยาเพื่อใช้วิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยอาศัยปฏิกิริยาการรีดิวซ์ Fe(III) ให้เป็น Fe(II) ด้วยไฮโดรควิโนน และทำปฏิกิริยากับออร์โธฟีแนนโทรลีน

1.3.2 พัฒนาระบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรี เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน

1.3.3 ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน

1.3.4 ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบวิธีพิมพ์สกรีน เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณไฮโดรควิโนน ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยอาศัยการวิเคราะห์แบบหยาบ

1.3.5 ศึกษาสถานะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน ด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรี และเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

1.3.6 ศึกษาขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง

1.3.7 นำวิธีที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง

1.3.8 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography: HPLC)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ระบบ FIA ที่อาศัยการตรวจวัดด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรีที่มีความถูกต้อง และแม่นยำในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน

1.4.2 สามารถนำระบบ FIA ที่พัฒนาขึ้นไปวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่งได้

1.4.3 ได้วิธีการตรวจวัดหาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก และใช้สารตัวอย่างในการวิเคราะห์ที่น้อย

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

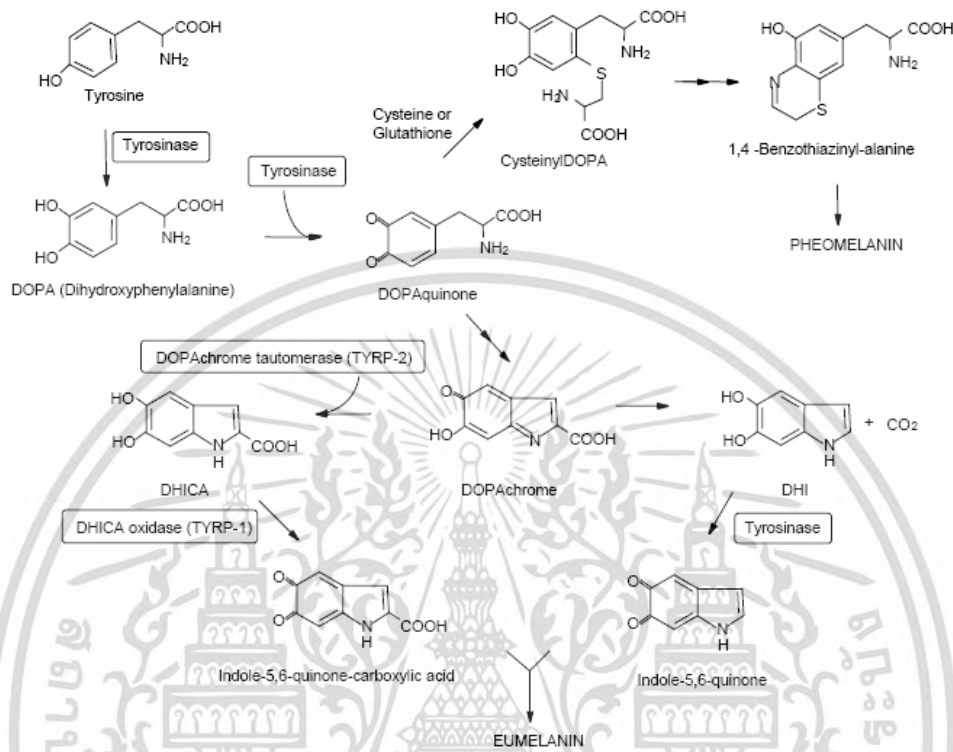
2.1 เมลานิน (melanin) [8,9]

เมลานิน คือ เม็ดสีที่ถูกสร้างขึ้นโดยเซลล์ที่ชื่อว่า เมลาโนไซต์ (melanocytes) ซึ่งมีอยู่ในผิวหนังของมนุษย์และสัตว์ เม็ดสีเป็นสิ่งที่บ่งบอกสีผิว สีขนและสีผม ซึ่งเจดสีของเมลานินนี้ขึ้นอยู่กับพันธุกรรมของแต่ละบุคคลด้วย ซึ่งในคนที่ผิวคล้ำหรือดำ จะมีเม็ดสี หรือเมลานินมากกว่าคนที่ผิวขาว เมลานินสามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด

1. ยูเมลานิน (eumelanin) เม็ดสีเมลานินชนิดนี้เป็นเม็ดสีสีน้ำตาลถึงดำ คนเอเชียและคนที่ผิวคล้ำจะมีเม็ดสีนี้มากกว่าคนที่ผิวขาว
2. พีโอเมลานิน (pheomelanin) เป็นเม็ดสีสีแดงหรือที่เรียกว่าออกซีฮีโมโกลบิน (oxyhemo- globin) หรือสีเหลือง ที่เรียกว่าแคโรทีน (carotene) ในคนผิวขาวจะมีเม็ดสีนี้มากกว่าคนผิวคล้ำ
3. แบบผสม คือมีเม็ดสีเมลานินทั้งสองผสมกัน เรียกว่า mixed melanin

2.1.1 กระบวนการสร้างเมลานิน (melanogenesis)

กระบวนการสร้างเมลานิน หรือ melanogenesis เกิดขึ้นภายในเมลาโนโซมของชั้นผิวหนัง (Epidermal melanosomes) โดยเกิดขึ้นเมื่อมีเอนไซม์ไทโรซิเนส (Tyrosinase) ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่สำคัญที่สุดในกระบวนการสร้างเมลานิน เนื่องจากเป็นสารกำหนดอัตรา (rate limiting agent) การสร้างเมลานิน เอนไซม์ไทโรซิเนสจะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา hydroxylation ของกรดอะมิโนแอลไทโรซีน (L-tyrosine) เกิดเป็น DOPA หลังจากนั้น DOPA จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็น DOPAquinone ในกรณีที่มีกรดอะมิโน cysteine หรือ glutathione ในกระบวนการ จะทำปฏิกิริยากับ DOPAquinone เกิดเป็นอนุพันธ์ benzothiazine ของเมลานินชนิดพีโอเมลานิน ในขณะที่ถ้า cysteine มีปริมาณน้อย DOPAquinone จะเกิดการปดวงอะโรมาติกเกิดเป็น DOPochrome แทน หลังจากนั้น DOPochrome tautomerase (TYRP – 2) จะเร่งปฏิกิริยา tautomerization ของ DOPochrome ทำให้เกิดเป็น 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid (DHICA) ซึ่งหลังจากนั้นสารนี้จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นหน่วยย่อยของ DHICA-melanin และ DHICA จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไปเป็นเมลานินชนิดยูเมลานิน โดยการเร่งปฏิกิริยาของ DHICA oxidase (TYRP – 1) ในทางกลับกันหากไม่มี TYRP – 2 หมู่คาร์บอกซิลของ DOPochrome จะสลายไป เกิดเป็น 5,6-dihydroxyindole (DHI) ซึ่งทั้ง DHICA และ DHI ล้วนเป็นส่วนประกอบหน่วยย่อยของยูเมลานิน กระบวนการดังที่กล่าวมาแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กระบวนการสร้างเมลานินภายใน Epidermal melanosomes [8]

เมลานโนไซต์เป็นเซลล์สร้างเม็ดสีของชั้นผิวหนังชั้น follicular และ interfollicular epidermis เมลาโนไซต์ทำหน้าที่ผลิตไลโซโซมที่เกี่ยวกับออร์แกเนลล์ที่ชื่อว่า เมลาโนโซม (melanosome) ภายในเมลานโนโซม สารชีวพอลิเมอร์ของเม็ดสีเมลานินถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อให้สีกับผม และผิว รวมทั้งเนื้อเยื่อต่างๆด้วย การสังเคราะห์เมลานินเกี่ยวข้องกับสองกระบวนการในโปรตีนที่ถูกส่งออกจากเอนโดพลาสมิกเรติคูลัม (endoplasmic reticulum) และรวมกับไกลโคโปรตีนที่จำเพาะเจาะจงต่อเมลานโนโซม ซึ่งเคลือบอยู่กับถุง (vesicles) ที่มาจาก Golgi-apparatus ซึ่ง vesicles นี้จะทำหน้าที่ขนส่งโปรตีนดังกล่าวไปยังเมลานโนโซม และทำการสังเคราะห์เปลี่ยนโปรตีนไปเป็นเมลานิน เมลาโนไซต์จะอยู่ใต้ชั้นเยื่อผิวหนัง ซึ่งแต่ละอันจะเชื่อมกับเคราติโนไซต์ (keratinocytes) ทั้งหมด 36 เซลล์ เพื่อส่งผ่านเมลานโนโซมและปกป้องผิวจากมะเร็งที่เกิดขึ้นจากแสงแดด นอกจากนี้ปริมาณและชนิดของเมลานินที่ถูกสร้างและส่งผ่านไปยังเคราติโนไซต์จะเกิดการรวมตัวกันแสดงเป็นสีผิวนั้นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 สารไวท์เทนนิ่ง (Whitening Agent) [10-14]

สารไวท์เทนนิ่งคือ สารที่ทำให้ผิวขาว โดยกระบวนการทำงานหลักของสารไวท์เทนนิ่งคือ การลดการผลิตเม็ดสีใต้ชั้นผิว ซึ่งอาจจะปรากฏอยู่ในหลายรูปแบบ เช่น เป็นยารักษา เป็นเครื่องสำอางควบคุม และเครื่องสำอางที่สามารถหาซื้อได้ทั่วไป ปัจจุบันสารไวท์เทนนิ่งที่ถูกพัฒนาขึ้นมีหลายรูปแบบ ซึ่งสามารถจำแนกตามลำดับขั้นการออกฤทธิ์เพื่อลดปริมาณเมลานินได้ดังนี้

2.2.1 สารไวท์เทนนิ่งที่ออกฤทธิ์ในขั้นก่อนการสร้างเม็ดสีเมลานิน

คือการป้องกันกระบวนการสร้างเมลานิน ได้แก่ สารป้องกันแสงแดดหรือครีมกันแดด จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น แสง UV เป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยเร่งกระบวนการผลิตเม็ดสีเมลานิน ดังนั้นการป้องกันแสงแดดเข้าสู่เซลล์เมลานินไซต์ ก็สามารถทำให้ผิวขาวขึ้นได้ ซึ่งสารป้องกันแสงแดด แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ดังนี้

2.2.1.1 Chemical Sunscreen เป็นครีมกันแดดที่มีส่วนผสมของสารเคมีที่ทำหน้าที่ปกป้องแสงแดด โดยการดูดซับพลังงานของแสงแดดไว้ก่อนที่แสงแดดจะผ่านลงไปที่ผิวหนัง ซึ่งสารเคมีเหล่านี้สามารถดูดซับแสงแดดไว้ได้ชั่วขณะหนึ่งเท่านั้น ทำให้จำเป็นต้องทาครีมกันแดดบ่อยๆ หรือใช้ครีมกันแดดที่มี SPF สูงๆ ซึ่งมีส่วนผสมของสารเคมีปริมาณมาก อาจทำให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังได้ สารในกลุ่มนี้มีอยู่หลายชนิด สามารถจำแนกตามสารออกฤทธิ์ได้ดังนี้

- สารออกฤทธิ์กลุ่มสารเคมีที่ป้องกัน UVA ได้แก่ Oxybenzone, Sulisobenzene, Dioxybenzone, Avobenzone และ Mexoryl sx
- สารออกฤทธิ์กลุ่มสารเคมีที่ป้องกัน UVB ได้แก่ Aminobenzoic acid (PABA), Homo-salate, Cinoxate, Octyl methoxycinnamate, Octyl salicylate, Padimate O, Phenyl benzimidazole sulfonic acid, Trolamine salicylate และ Methyl anthralinate

2.2.1.2 Physical Sunscreen เป็นครีมกันแดดที่มีส่วนผสมของสารเคมีที่สามารถสะท้อนรังสี UVA และ UVB ออกไปจากผิวหนังได้ เช่น Titanium Dioxide (TiO₂), Zinc Oxide (ZnO) เป็นต้น สารในกลุ่มนี้สามารถป้องกันได้ทั้ง UVA, UVB, Visible Light และ Infrared Light ซึ่งสารในกลุ่มนี้จะมีผลระคายเคืองต่อผิวหนังน้อยกว่าสารในกลุ่มแรก แต่มีข้อด้อยคือ ครีมกันแดดประเภทนี้ไม่สามารถให้ SPF ที่สูงๆ ได้ และเมื่อทาบนผิวหนังแล้ว หน้าจะดูขาวมาก เนื่องจากสารจะเคลือบบนผิวหนังชั้นบนเพื่อรอแสงกระทบ จึงมีการดูดซึมสู่ผิวน้อย

2.2.1.3 แบบผสม *Chemical-Physical Sunscreen* เป็นการเสริมข้อดี ลดข้อด้อยในแต่ละส่วน นั่นคือ ลดการระคายเคืองต่อผิวหนังจากสารประเภทสารเคมี และลดความขาวเมื่อทาครีม และเสริมประสิทธิภาพในการป้องกันแสงแดดร่วมกัน

2.2.2 สารไวท์เทนนิ่งที่ออกฤทธิ์ในชั้นระหว่างการสร้างเม็ดสีเมลานิน

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะพบว่า เอนไซม์ไทโรซิเนสเป็นเอนไซม์ที่สำคัญที่สุดในกระบวนการสร้างเมลานิน ดังนั้นถ้าสามารถยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนสได้ ก็จะสามารถลดหรือขัดขวางการสร้างเมลานินให้น้อยลงได้เช่นกัน ดังนั้นสารไวท์เทนนิ่งที่ออกฤทธิ์ในชั้นนี้จึงมีเป้าหมายสำคัญคือการลดการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนส ซึ่งสามารถจำแนกตามกลไกการทำงานได้ดังนี้

2.2.2.1 กลุ่มที่ออกฤทธิ์รบกวนการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนสหรือเมลานินโซมในกระบวนการสร้างเม็ดสีเมลานิน

- Hydroquinone เป็นสารเคมีที่ช่วยยับยั้งการสร้างเม็ดสีเมลานินได้ สารประกอบ HQ มีฤทธิ์รุนแรงในการป้องกันการเกิดอนุมูลอิสระที่จะไปกระตุ้นเอนไซม์ไทโรซิเนสให้ไปเร่งการผลิตเม็ดสีเมลานิน ปกติแล้วจะใช้ในความเข้มข้น 2% ในเครื่องสำอางทั่วไป หรือถ้าเข้มข้นกว่านั้นก็จะต้องใช้ภายใต้คำสั่งของแพทย์ อย่างไรก็ตาม HQ มีผลข้างเคียงทำให้เกิดการระคายเคืองผิว ผิวมีความไวต่อแสงมากขึ้น เกิดจุดด่างขาวที่หน้า หากใช้ติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเนื้อเยื่อภายในผิวหนังทำให้เกิดเป็นฝ้าถาวร และอาจเป็นสารก่อมะเร็งในผิวหนังได้ ทำให้หลายประเทศ รวมทั้งประเทศไทย ไม่อนุญาตให้มีการใช้ HQ ในเครื่องสำอาง

- Vitamin C วิตามินซีมีหลายรูปแบบมากไม่ว่าจะเป็น Magnesium ascorbyl phosphate, L-ascorbic acid, ascorbyl glucosamine หรือ ascorbic acid เป็นสารที่เสถียรมากและมีประสิทธิภาพในการต่อต้านอนุมูลอิสระสำหรับผิว แต่มีงานวิจัยจำนวนน้อยมากที่แสดงถึงผลดีของมันต่อการยับยั้งการสร้างเม็ดสีเมลานิน เนื่องจากความสามารถในการยับยั้งอนุมูลอิสระที่จะไปกระตุ้นเอนไซม์ไทโรซิเนสได้ จึงมีความเป็นไปได้ที่จะช่วยชะลอการสร้างเม็ดสีเมลานิน

- Kojic acid กรดโคจิกเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการหมักเห็ดหล่าสาเกของญี่ปุ่น ออกฤทธิ์โดยเป็น Chelating Agent เข้าจับกับ Copper ซึ่งเป็นโคเอนไซม์ของเอนไซม์ไทโรซิเนสในกระบวนการสร้างเม็ดสี เมื่อโคเอนไซม์ลดน้อยลงเอนไซม์ไทโรซิเนสจึงทำงานได้ยากขึ้น แต่กรดโคจิกไม่เสถียรเมื่อนำไปเป็นส่วนผสมในเครื่องสำอาง โดยเมื่อกระทบกับแสงแดดมันจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลและเสื่อมประสิทธิภาพลง ดังนั้นผู้ผลิตเครื่องสำอางจึงได้เปลี่ยนมาใช้โคจิกไดพาลมิเตท (Kojic dipalmitate) ซึ่งเสถียรกว่าแทน อย่างไรก็ตาม มีการวิจัยที่ทำการทดลองกับสัตว์ทดลองโดยการให้กรดโคจิกจำนวนมากเป็นเวลา 26 สัปดาห์ พบว่ามีความผิดปกติกับตับ (เนื้องอก) สำหรับในมนุษย์ การใช้ในปริมาณสูงเกินไปจะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Arbutin อาบูตินเป็นสารสกัดจากพืชที่เป็นแหล่งธรรมชาติของ HQ อีกทีหนึ่งทีเรียกว่า hydroquinone-beta-D-glucoside โดยจะแบ่งเป็น alpha-arbutin, beta-arbutin และ deoxy-arbutin อาบูตินมีความปลอดภัยมากกว่า HQ และรูปที่เป็นอัลฟาอาบูติน จะเสถียรกว่าเบต้าอาบู-ติน และเป็นที่ยอมรับกว่าในการนำมาทำด้วยทำให้ผิวใสกระจ่างขึ้น ในคลินิกผิวหนังมักนำมาใช้รักษาฝ้าแทนยา HQ แม้ให้ผลการรักษาช้ากว่าแต่ก็มีผลข้างเคียงน้อย

2.2.2.2 กลุ่มยับยั้งการพัฒนา (Maturation) ของเอนไซม์ไทโรซิเนส

- Glutathione กลูตาไธโอนเป็นสารไตรเปปไทด์ (Tripeptides) ของกรดอะมิโน 3 ตัว คือ ซิสเทอีน (cysteine) กรดกลูตามิก (glutamic acid) และไกลซีน (glycine) ตัวมันจะทำหน้าที่เร่งการเปลี่ยน DOPAquinone ไปเป็นฟีโอเมลานินซึ่งมีสีเหลือง-แดง แทนที่จะเหลืองปล่อยให้ผ่านกระบวนการอื่นจนกลายเป็นเมลานิน ซึ่งมีสีน้ำตาล-ดำ ดังนั้นจึงสามารถช่วยให้ผิวไม่คล้ำได้

2.2.2.3 กลุ่มที่ออกฤทธิ์เพิ่มการสลายตัวของเอนไซม์ไทโรซิเนส

- Alpha linoleic acid เป็นสาร Antioxidant ที่ช่วยลดการอักเสบ เสริมสร้างความแข็งแรงของ Skin Barrier และยังมีคุณสมบัติในการเร่งการเสื่อมสลายของเอนไซม์ไทโรซิเนส จึงส่งผลให้การผลิตเม็ดสีโดยรวมลดลง

2.2.2.4. กลุ่มยับยั้งการสร้างเอนไซม์ไทโรซิเนส

- Hydroquinone นอกจากจะป้องกันการเกิดอนุมูลอิสระที่จะไปกระตุ้นการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนสแล้ว ยังกระตุ้นการสร้าง ROS ขึ้นมาเพื่อทำลายเยื่อหุ้มและโปรตีนของเอนไซม์ไทโรซิเนส และลดการสร้าง DNA และ RNA ของเซลล์เมลานโอไซต์ได้อีกด้วย

- Lactic acid มีความสามารถในการยับยั้งกระบวนการสร้างเอนไซม์ไทโรซิเนส นอกจากนี้ยังมี Peeling Effect กระตุ้นการผลิตเซลล์ผิว ทำให้เมลานโอไซต์มีโอกาสที่จะส่งผ่านเมลานโอย์มายังผิวชั้นบนได้น้อยลง จุดต่างคำจึงค่อยๆจางลง

- Azelaic acid เป็นสารที่สกัดจากรั้วพืช เช่นข้าวสาลี ข้าวบาเลย์ เป็นต้น ในเครื่องสำอางมีการใส่กรดนี้ที่มีความเข้มข้นประมาณ 20% โดยทั่วไปจะใช้ในการรักษาสิว แต่งานวิจัยพบว่าสามารถมีผลต่อการรักษาผิวที่มีสีผิดปกติได้ด้วย และการศึกษาอื่นๆ แสดงอีกว่ากรดอาซเลอิกสามารถขัด ขวางการสร้างเม็ดสีเมลานินได้เพราะไปยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนส แต่โดยปกติแล้วจะพบว่ากรดนี้มีประสิทธิภาพดีใน

การลดการผลิตเม็ดสีที่มากเกินไปในเซลล์ผิวหนังเมลานोไซต์ แต่จะไม่ค่อยมีผลในการลดการผลิตเม็ดสีบนผิวหนังที่ปกติ เช่น กระที่ เกิดไปตามอายุที่มากขึ้น ในอเมริกามีการใช้กรดอาซเลอิกความเข้มข้น 20% ในการรักษาผิวและพบว่าความเข้มข้นขนาด 20% นี้ก็จะให้ผลดีพอๆ กันหรือดีกว่า HQ ที่ความเข้มข้น 2% ซึ่งจากเหตุผลเรื่องความปลอดภัยของ HQ จึงทำให้กรดอาซเลอิกมีความน่าสนใจกว่าในการนำมาใช้

2.2.2.5 กลุ่มที่ออกฤทธิ์รบกวนการทำงานของเอนไซม์ *D.tautomeras* และ *D.polymerase*

- Kogic acid นอกจากที่กรดโคจิกจะรบกวนการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนสแล้วยังรบกวนการทำงานของเอนไซม์ *D.tautomeras* และ *D.polymerase* ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่ใช้ในกระบวนการ Polymerization ของ DHI และ DHICA ในกระบวนการต่างๆของการสร้างเม็ดสี

- Albutin ช่วยยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนส นอกจากนี้ยังช่วยยับยั้งการส่งผ่านเม็ดสีที่สมบูรณ์จากกระบวนการสร้างเม็ดสีไม่ให้ถูกส่งผ่านขึ้นไปยังชั้นผิว Epidermis

- Alpha-tocopherol ferulate (วิตามิน E) ทำหน้าที่เหมือนฟองน้ำที่ดูดซับสารอนุมูลอิสระที่จะไปกระตุ้นเอนไซม์ไทโรซิเนส จึงทำให้การสร้างเมลานินลดลง

2.2.2.6 สารไวท์เทนนิ่งที่ออกฤทธิ์ในชั้นหลังจากการสร้างเม็ดสีเมลานิน

- AHA (Alpha Hydroxy Acid) กรดเอเอชเอเป็นกรดที่ได้จากธรรมชาติ เรียกว่ากรดผลไม้ซึ่งมีมากมายหลายชนิด ออกฤทธิ์โดยการลอกเอาเซลล์ผิวที่อยู่ด้านบนสุดซึ่งตายแล้วออก โดยที่เซลล์ผิวด้านบนสุดนี้เป็นบริเวณที่มีการกระจุกตัวของเม็ดสีเมลานินมากที่สุด

- Niacinamide หรือ Nicotinamide เป็นส่วนหนึ่งของกลุ่มวิตามินบีซึ่งละลายน้ำได้ และมีความปลอดภัยสูง มีการนำมาใช้ในการทำให้ผิวบริเวณที่จุดซ่อนเร้นขาวขึ้น เนื่องจากทำให้เกิดการระคายเคืองน้อย สามารถลดการเกิดสิวได้ นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มความชุ่มชื้นให้กับผิวและลดรอยเหี่ยวย่นได้

- สารปรอท (Mercury) เป็นสารชนิดแรกๆที่นำมาใช้ในเครื่องสำอางที่ทำให้ผิวขาว โดยปรอทที่เติมลงไปเครื่องสำอาง จะอยู่ในรูปปรอทคลอไรด์ หรือปรอทแอมโมเนีย ออกฤทธิ์รบกวนเอนไซม์ไทโรซิเนสโดยรวมตัวกับโปรตีนซึ่งเป็นส่วนประกอบของเอนไซม์ หรือจับกับไอออนของทองแดงที่มีอยู่ในเอนไซม์ ทำให้สามารถลดการสร้างเมลานินได้ แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของปรอทติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้มีการสะสมปรอทในผิวหนัง และดูดซึมเข้าสู่กระแสโลหิต ทำให้ตับ และไตพิการ เป็นโรคโลหิตจาง เป็นต้น ปัจจุบันปรอทจึงถูกกำหนดเป็นสารห้ามใช้ในเครื่องสำอาง

2.3 ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) [15–20]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Hydroquinone (HQ) มีชื่อทางเคมีว่า benzene-1,4-diol หรือ 1,4-dihydroxy benzene เป็นสารประกอบอินทรีย์อะโรมาติกประเภทฟีนอล หรือเรียกว่า สารประกอบไฮดรอกซีฟีนอลิก (hydroxyphenolic compound) มีสูตรเคมีว่า $C_6H_4(OH)_2$ ลักษณะโครงสร้างทางเคมี จะมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) สองหมู่เชื่อมต่อกับวงเบนซีน ลักษณะการเชื่อมต่อนี้เป็นแบบ para ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.2 สถานะของ HQ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศเป็นของแข็งสีขาวเนื้อละเอียด สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นพาราเบนโซควิโนน (*p*-benzoquinone) หรือที่เรียกว่า *p*-quinone ได้



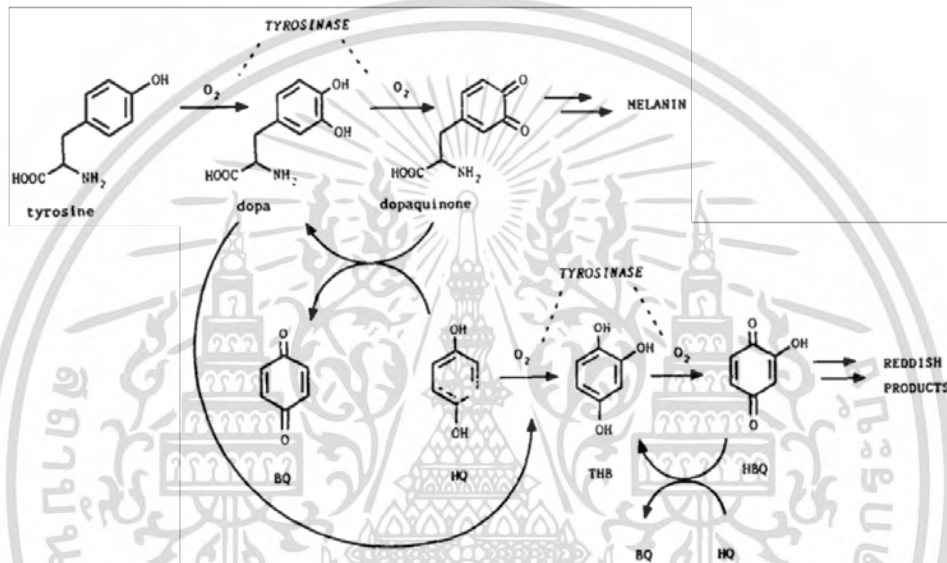
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของไฮโดรควิโนน

HQ ถูกนำมาใช้เป็นสารช่วยลดปริมาณของเม็ดสีในชั้นผิวหนัง หรือใช้เป็นสารไวท์เทนนิ่ง เนื่องจากมีความสามารถในการรบกวนการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนส ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่สำคัญที่สุดในกระบวนการสร้างเม็ดสีเมลานิน เนื่องจากเป็นสารกำหนดอัตราการสร้างเม็ดสีเมลานิน

ในกระบวนการการสร้างเม็ดสีเมลานิน เอนไซม์ไทโรซิเนสทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา hydroxylation ของกรดอะมิโนแอลไทโรซีน เกิดเป็น DOPA หลังจากนั้น DOPA เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็น DOPAquinone และสุดท้ายจะกลายเป็นเม็ดสีเมลานินที่แสดงสีผิวของคนเรา แต่เมื่อมี HQ ในกระบวนการ HQ จะทำให้เกิดปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาที่ทำให้เอนไซม์ไทโรซิเนสไม่สามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นไทโรซีนไปเป็นเมลานินได้ ปฏิกิริยาแรกคือ HQ เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กับ DOPAquinone ทำให้ DOPAquinone เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็น DOPA ดั้งเดิม ส่วน HQ เปลี่ยนเป็น benzoquinone (BQ) ซึ่งมีความเสถียรกว่า ทำให้เอนไซม์ไทโรซิเนสไม่สามารถเปลี่ยน DOPAquinone เป็นเมลานินได้ ส่งผลทำให้ผิวมีสีที่อ่อนลง และปฏิกิริยาที่สองเป็นปฏิกิริยาสำคัญที่ทำให้เกิดผลข้างเคียงเมื่อใช้ HQ ในระยะยาว นั่นคือเมื่อมี HQ ในกระบวนการ DOPA จะกลายเป็นสารเร่งปฏิกิริยา hydroxylation ของ HQ เกิดเป็น 1,2,4-trihydroxy benzene (THB) โดยมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอนไซม์ไทโรซิเนสเป็นคะตะลิสต์ร่วมในปฏิกิริยา หลังจากนั้นเอนไซม์ไทโร-ซิเนสจะเร่งปฏิกิริยา dehydrogenation ของ THB เกิดเป็น hydroxybenzoquinone (HBQ) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กับ HQ เปลี่ยน HQ เป็น BQ และ HBQ เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็น THB นอกจากนี้ HBQ ยังสามารถเกิดปฏิกิริยา dimerisation กับสารฟีนอลิก และควิโนนอยด์อื่นๆ เกิดเป็นเม็ดสีสีแดงน้ำตาล (reddish – brown pigment) ซึ่งนั่นกลายเป็นผลข้างเคียงของการใช้ HQ ติดต่อกันเป็นเวลานาน ปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กลไกการยับยั้งกระบวนการสร้างเม็ดสีเมลานินโดยไฮโดรควิโนน [15]

นอกจากนี้ HQ ยังกระตุ้นการสร้าง ROS ขึ้นมาเพื่อทำลายเยื่อหุ้มและโปรตีนของเอนไซม์ไทโร-ซิเนส ลดการสร้าง DNA และ RNA ของเซลล์เมลานोไซต์ ทำให้ HQ เป็นสารไวท์เทนนิ่งที่มีประสิทธิภาพสูงสุด แต่อย่างไรก็ตาม HQ ให้ผลข้างเคียงที่อันตรายมากเช่นกัน ซึ่งการใช้ HQ มีผลเสียทั้งแบบฉับพลัน และเรื้อรัง ดังนี้

1. ทำให้เกิดการระคายเคือง แพ้ และเป็นสิว โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้ร่วมกับกรดวิตามินเอ ที่เป็นสูตรที่นิยมในตำรับยารักษาฝ้า การใช้ผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของ HQ จะต้องมีเปอร์เซ็นต์ของตัวยาที่แน่นอนระบุอยู่ และอยู่ภายใต้การควบคุมของแพทย์

2. เกิดภาวะ Rebound ซึ่งเกิดจากการหยุดใช้ยาที่มี HQ ทันที เนื่องจากผิวหนังเร่งผลิตเซลล์เม็ดสีมาทดแทนจึงทำให้ผิวคล้ำลงกว่าเดิม และเมื่อเอนไซม์ไทโรซิเนสถูกยับยั้งโดย HQ จะทำให้สารตั้งต้นไทโรซินคั่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อยู่ในเมลานโซइटซึ่งอยู่ใต้ชั้นเยื่อผิวหนัง เมื่อหยุดใช้ HQ กะทันหัน จะทำให้ไม่มีตัวยับยั้งเอนไซม์ไทโรซิเนส ประกอบกับไทโรซินที่คั่งอยู่ จะทำให้ไทโรซินถูกเปลี่ยนเป็นเมลานินอย่างรวดเร็วและมากมาย ทำให้ผิวกลับมาดำและคล้ำกว่าเดิม ดังแสดงในรูปที่ 2.4A นอกจากนี้ HQ ยังมีข้อเสียคือ ไม่คงสภาพ ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายเมื่อถูกแสงแดดและอากาศ โดยเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีน้ำตาล

3. เกิดฝ้าเส้นเลือด (Telangiectatic Melasma) หรืออาจเรียกว่าหลอดเลือดโป่งพอง หรือหยุดนิ่ง เป็นสภาวะที่เส้นเลือดฝอยขยายตัวแบบถาวร ทำให้เกิดเป็นแผลแดงใต้ผิวหนัง ลักษณะของ Telangiectasias ที่สามารถสังเกตเห็นได้บนผิวหนังคือ เป็นเส้นเลือดที่ไม่มีชีพจร มีสีแดงโป่ง หรือมีลักษณะเป็นตาข่ายเส้นเลือด แสดงดังรูปที่ 2.4B



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะผิวหนังผู้ป่วยที่รักษาฝ้าด้วยยาที่มีไฮโดรควิโนน (A) มีเม็ดสีเมลานินสีน้ำตาลเพิ่มมากขึ้น และ (B) มีฝ้าเส้นเลือดบนผิวแก้ม [17]

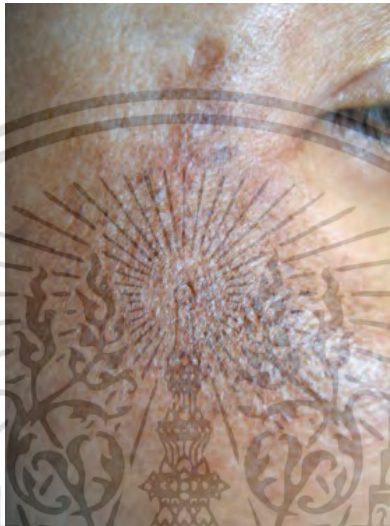
4. หากใช้เครื่องสำอางหรือยาที่มี HQ อย่างต่อเนื่องและใช้เป็นระยะเวลาานจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเนื้อเยื่อภายในผิวหนัง เกิดเป็นโรคผิวหนัง ได้แก่

- chronosis หรือ defiguring effect คือ ฝ้าถาวรสีน้ำตาลเงินอมดำ ลักษณะเป็นตุ่มนูนอยู่บริเวณโหนกแก้มและสันจมูก ซึ่งเป็นบริเวณที่ทา HQ บ่อยๆ ซึ่ง HQ ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ homogentisic oxidase ซึ่งทำหน้าที่ออกซิไดส์ homogentisic acid ในการเมตาบอลิซึม (meta-bolite) ของไทโรซิน ทำให้เกิดการสะสม homogentisic acid ในเนื้อเยื่อเกี่ยวพัน และเกิดพอลิ-เมอร์ไรซ์ (polymerizes) เป็นเม็ดสีส้มแดงในผิวชั้น dermis และในบางรายเกิดการสะสมจนกลายเป็นตุ่มนูนสีน้ำตาลเข้ม คล้ายกับไข่ปลาการ์เวียร์ (caviar – like) ดังแสดงในรูปที่ 2.5

- Leukoderma หรือโรคต่างขาว เป็นโรคผิวหนังชนิดหนึ่งซึ่งมีลักษณะของการสูญเสียความสามารถในการสร้างเม็ดสีเมลานิน เนื่องจากเมลานโซइटตาย หรือไม่สามารทำงานได้ตามปกติ ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

HQ กระตุ้นการสร้าง ROS ขึ้นมาเพื่อทำลายเยื่อหุ้มและโปรตีนของเอนไซม์ไทโร-ซิเนส ทำให้ไทโรซินคั่งอยู่ในเมลาโนไซต์ นอกจากนี้ HQ ยังลดการสร้าง DNA และ RNA ของเซลล์เมลาโนไซต์ ทำให้เมลาโนไซต์ถูกทำลายอย่างถาวร ดังนั้นการใช้ HQ อย่างต่อเนื่องและใช้เป็นระยะเวลานานจึงทำให้เกิดโรคต่างขาได้ ลักษณะสีผิวของผู้ป่วยโรคต่างขาที่เกิดจากการใช้ HQ แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะของฝ้าถาวรสีน้ำตาลเข้ม มีลักษณะเป็นตุ่มนูน (caviar – like) ที่เกิดจากการใช้ไฮโดรควิโนนเป็นระยะเวลานาน [18]



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะสีผิวของผู้ป่วยโรคต่างขาที่เกิดจากการใช้ไฮโดรควิโนน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(<http://winchesterlaser cosmetic.com/practice-safe-skin-hydroquinone-part-i/>)

5. เพิ่มโอกาสเสี่ยงต่อการเป็นมะเร็งผิวหนังเมื่อใช้เครื่องสำอางหรือยาที่มี HQ อย่างต่อเนื่องและใช้เป็นระยะเวลานาน เนื่องจากมีการศึกษาและทดลองในหนูทดลองพบว่า HQ มีความเป็นพิษ โดยมีค่า LD50 orally in rats มากกว่า 375 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักตัวหนู 1 กิโลกรัม และยังพบว่า HQ เป็นสารก่อกลายพันธุ์และมะเร็งในหนูทดลองอีกด้วย

2.4 Flow Injection Analysis (FIA) [21,22]

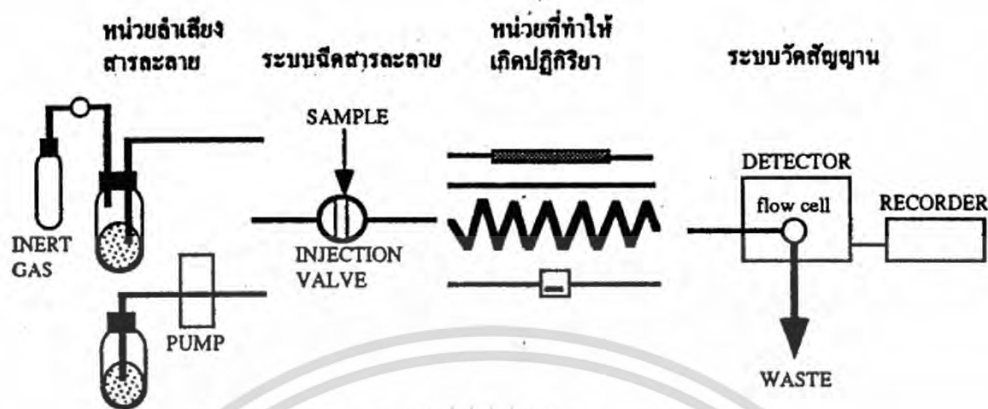
2.4.1 หลักการของระบบ FIA

FIA มีหลักการพื้นฐานจากการฉีดสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์เข้าสู่กระแสตัวพา (carrier stream) ซึ่งมีการไหลตลอดเวลา สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์จะเกิดเป็นท่อนโซนขึ้นภายในท่อลำเลียง อาจมีกระบวนการต่างๆ เกิดขึ้น ทั้งทางกายภาพ และทางเคมี ก่อนถูกพาไปยังระบบตรวจวัดสัญญาณ (detection system) ที่สามารถบันทึกสัญญาณได้อย่างต่อเนื่อง หลักการที่สำคัญของ FIA สรุปได้ดังนี้

1. สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกฉีดเข้าสู่กระแสของตัวพาซึ่งเป็นสารรีเอเจนต์โดยตรง สารที่ต้องการวิเคราะห์กับรีเอเจนต์ตัวพาจะทำปฏิกิริยากันและเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะถูกนำส่งเข้าสู่เครื่องตรวจวัดต่อไป
2. การกระจาย (dispersion) ของสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกควบคุมโดยระบบทั้งหมด โดยที่ระบบไม่จำเป็นต้องเข้าสู่สมดุลใดๆ ทั้งสิ้น
3. การทำงานของระบบจะถูกควบคุมให้ใช้ระยะเวลาที่เท่ากันตลอด นั่นคือ ตั้งแต่ฉีดสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์จนถึงการบันทึกสัญญาณจะใช้เวลาเท่ากันทุกครั้ง ทำให้ผลที่ได้มีความแม่นยำสูง

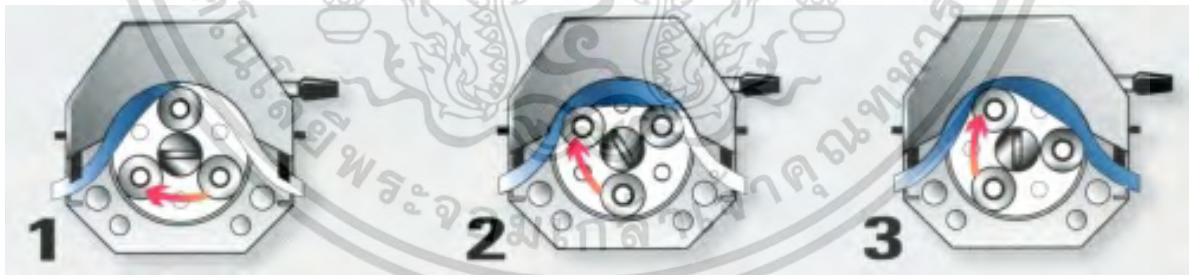
2.4.2 เครื่องมือพื้นฐานของระบบ FIA

ระบบ FIA สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ส่วน แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงส่วนประกอบของระบบ FIA [21]

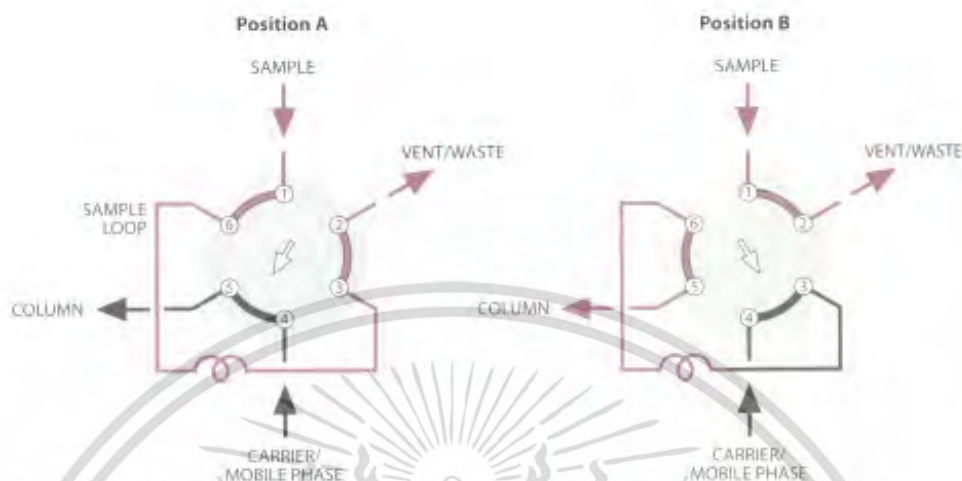
2.4.2.1 หน่วยลำเลียงสารละลาย (*Propelling unit*) เป็นหน่วยซึ่งสามารถลำเลียงสารละลายตั้งแต่หนึ่งสารละลายขึ้นไป การลำเลียงต้องให้อัตราการไหลที่คงที่ตลอดการทดลอง ซึ่งในการปฏิบัติจะใช้ peristaltic pump หรือใช้ระบบความดันของแก๊ส แต่ที่นิยมกันอย่างแพร่หลาย ได้แก่ peristaltic pump ซึ่งปั๊มชนิดนี้จะประกอบด้วยชุดของตัวหมุน (rotors) ซึ่งสามารถควบคุมให้มีความเร็วคงที่ในการหมุนเพื่อบีบสายยาง (pump tube) เป็นระยะๆ ทำให้สารละลายถูกลำเลียงไปได้ตามทิศทางของตัวหมุน ดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดยที่สายยางที่ใช้จำเป็นต้องเลือกให้เหมาะสมกับสารละลายหรือตัวทำละลายที่จะถูกลำเลียง



รูปที่ 2.8 แสดงการทำงานของ Peristaltic pump [21]

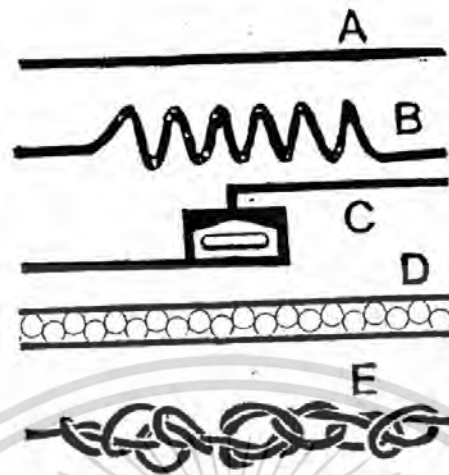
2.4.2.2 ระบบฉีดสารละลาย (*Injection system*) เป็นระบบที่ใช้ฉีดสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์เข้าสู่ระบบ FIA โดยที่สามารถควบคุมให้การฉีดแต่ละครั้งมีปริมาตรเท่ากันตลอดการทดลอง ในปัจจุบันจะใช้วิธีการสอดแทรกแทนการฉีดและเครื่องมือที่นิยมใช้ ได้แก่ rotary valve ซึ่งเป็นการทำงานของ six-port injection valve แสดงดังรูปที่ 2.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



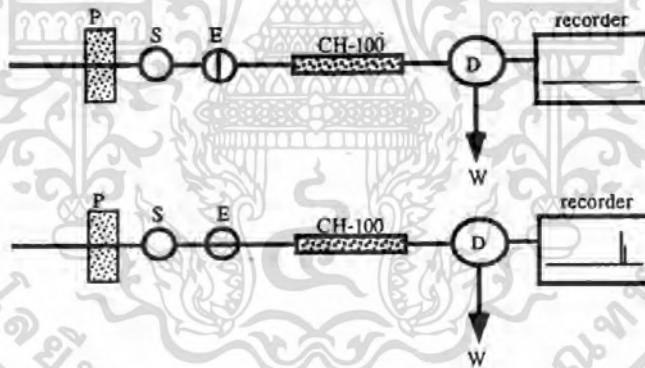
รูปที่ 2.9 แสดงการทำงานของ six-port injection valve [21]

2.4.2.3 หน่วยที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่างๆ และอาจรวมถึงกระบวนการต่างๆที่เติมเข้าไปในระบบ (Reaction zone and additional process) ในหน่วยนี้ประกอบด้วยสายลำเลียงสารละลายต่างๆ ซึ่งอาจทำด้วยแก้วหรือพลาสติกที่ทนต่อสารเคมีต่างๆ เช่น PTFE tubing ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5-0.8 mm เป็นต้น ส่วนข้อต่อจะมีหลายรูปแบบ เช่น ข้อต่อ 2 ทาง ข้อต่อ 3 ทาง และข้อต่อ 4 ทาง ซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน รูปแบบของสายลำเลียงที่ต้องการให้มีการเกิดปฏิกิริยาในสายนั้นก็มีทำไว้หลายแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ส่วนกระบวนการอื่นที่เติมเข้าไปในระบบ เช่น mini - column ใช้ในกรณีที่มีการ preconcentration แสดงดังรูปที่ 2.11 หรือ phase separator ใช้ในกรณีที่มีการสกัด แสดงดังรูปที่ 2.12



A = Straight open tube B = Coil tube C = Mixing chamber
 D = Single – bead string reactor (SBSR) E = Knitted reactor

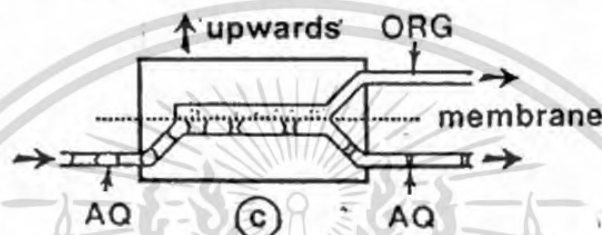
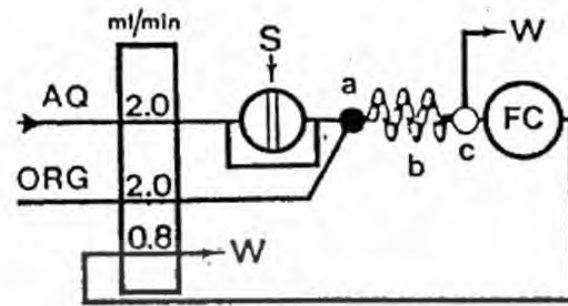
รูปที่ 2.10 แสดงรูปแบบต่างๆ ของ reactors [21]



P = Pump S = Sample E = Eluent
 CH-100 = Chelex-100 D = Detector W = Waste

รูปที่ 2.11 แสดงการใช้ mini – column ในการ pre-concentration ในระบบ FIA [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



S = Sample A = Segmentor b = Extraction coil
 C = Membrane phase separator FC = flow cell
 W = Waste AQ = Aqueous phase ORG = Organic phase

รูปที่ 2.12 แสดงการใช้ phase separator ในการสกัดในระบบ FIA [21]

2.4.2.4 หน่วยวัดสัญญาณ (*Sensing system* หรือ *Detection system*) เป็นหน่วยที่วัดสัญญาณจากสารตัวอย่างที่เราสนใจ detection system ที่ใช้ในระบบ FIA มีหลายรูปแบบ การเลือกใช้จะขึ้นกับธรรมชาติของปฏิกิริยาของระบบที่กำลังศึกษา โดยทั่วไปพบว่าเครื่องมือที่ใช้ในเคมีวิเคราะห์เกือบทุกชนิดสามารถนำมาใช้เป็น detection system ใน FIA ได้เช่น spectrophotometer, spectrofluorometer, atomic absorption spectrometer, ICP และเครื่องมือทางด้านไฟฟ้าเคมีบางชนิด เป็นต้น

2.5 วิธีดั้งเดิมที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน

2.5.1 เทคนิค Gas Chromatography (GC)

Anja Judefeind และคณะ [23] ได้พัฒนาวิธี gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณกรดซาลิไซลิก (SA) และ HQ ในตัวอย่างผิวหนังของมนุษย์ และเครื่องสำอางชนิดอิมัลชัน โดยการใช้ Deuterium labeled SA-d6 และ HQ-d6 เป็นสาร internal standard การเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการสกัดด้วยเมทานอล ทำให้แห้งภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน และทำให้เป็นสารอนุพันธ์ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) + 1% trimethylchlorosilane (TMCS) เทคนิคนี้ให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดสำหรับการวิเคราะห์ (LOQ) เท่ากับ 50 และ 10 ng mL⁻¹ สำหรับ SA และ HQ ตามลำดับ ค่า %RSD น้อยกว่า 5% และให้ค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ (%recovery) 93.1 – 103.3% สำหรับ SA และ 97.3 – 100.8% สำหรับ HQ

E. L. B. Lourenco และคณะ [24] ได้พัฒนาวิธี GC-MS สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ phenol (PHE), HQ และ catechol (CAT) ในตัวอย่างปัสสาวะ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ในคราวเดียวกัน วิธีที่พัฒนาขึ้นอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดของสารประกอบ conjugated phenolic compound หลังจากนั้นทำการสกัด analytes ด้วยเทคนิค solid-phase microextraction (SPME) โดยจุ่ม polar polyacrylate coated fiber ลงในตัวอย่าง 20 นาที พร้อมกับการปั่นกวน หลังจากนั้นไฟเบอร์ที่มี analyte จะถูกนำไปจุ่มในไอของรีเอเจนต์ hexamethyldisilazane เพื่อทำให้เกิดเป็นสารอนุพันธ์ หลังจากนั้นจึงนำสารอนุพันธ์ที่เกิดขึ้นบนไฟเบอร์ไปฉีดเข้าระบบ GC-MS วิธีที่พัฒนาขึ้นให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดสำหรับการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ 0.3, 0.15 และ 0.02 µg mL⁻¹ สำหรับ PHE, HQ และ CAT ตามลำดับ

เทคนิค GC ให้ sensitivity และ selectivity ในการวิเคราะห์สูง เนื่องจากมีการแยกก่อนที่จะทำการตรวจวัด แต่เทคนิคนี้ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน ทำให้ไม่สะดวกในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีจำนวนมาก เครื่องมือที่ใช้มีราคาแพง และยากต่อการวิเคราะห์ในภาคสนามเนื่องจากเครื่องมือมีขนาดใหญ่

2.5.2 เทคนิค High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Cheng-Hui Lin และคณะ [25] พัฒนาวิธี microdialysis sampling ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วย HPLC สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดอิมัลชัน ในขั้นตอนการทำ dialysis ใช้น้ำปราศจากไอออน (DI water) เป็นสารละลาย perfusate ใช้โพรบ (probe) เป็น polycarbonate fiber ยาว 10 มิลลิเมตร และอัตราการไหลเท่ากับ 5 ไมโครลิตรต่อนาที ส่วน HPLC ใช้เฟสคงที่เป็น Hypersil Fluophase PFP column และใช้ potassium dihydrogen phosphate ละลายใน 40% (v/v) methanol ในสารละลาย 0.020 M phosphate buffer เป็นเฟสเคลื่อนที่เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น 2 µM – 2 mM ค่า LOD เท่ากับ 0.2 µM ซึ่งมีความถูกต้อง (%bias) ของการวิเคราะห์ภายในวันเดียวกัน (n=3) และระหว่างวัน (n=12) อยู่ในช่วง 9.5 – 13.0 % ความเที่ยงของการวิเคราะห์ซ้ำพิจารณาได้จากค่า %RSD ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 7.55% และให้ค่า %recovery อยู่ในช่วง 89 – 112% ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อดีที่การเตรียมตัวอย่างทำได้ง่าย สามารถสกัดหรือแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากตัวอย่างได้อย่างรวดเร็ว และไม่มีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์

P. Lopez Garcia และคณะ [26] พัฒนาวิธี HPLC และวิธี ultraviolet derivative spectrophotometric (UVDS) method สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ สำหรับ HPLC ดำเนินการโดยใช้

เทคนิค reversed phase โดยใช้คอลัมน์ RP – 18 เป็นเฟสคงที่ และใช้เมทานอลและน้ำ (20:80 v/v) เป็นเฟสเคลื่อนที่ ตรวจวัดด้วยเครื่อง UV-vis Detector ที่ความยาวคลื่นแสง 289 นาโนเมตร ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น 6.0–30.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ พร้อมกับค่า LOD และ LOQ เท่ากับ 0.08 และ 0.26 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ตามลำดับ สำหรับวิธี UVDS อาศัยสเปกตรัมพื้นฐานของ HQ ไปสร้างกราฟอนุพันธ์ที่ 1 คือกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta A/\Delta \lambda$ และความยาวคลื่นแสง โดยให้พิกัดหัวกลับที่ 302 นาโนเมตร เมื่อนำความสูงของพิกที่ได้ไปสร้างกราฟความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของ HQ ทำให้ได้ช่วงความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 10.0–26.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ในกรดซัลฟิวริก 0.1 μN พร้อมกับค่า LOD และ LOQ เท่ากับ 0.14 และ 0.46 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ตามลำดับ ทั้งสองวิธีที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้ตรวจวัด HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดเจล และครีม เมื่อเปรียบเทียบผลลัพธ์วิเคราะห์ที่ได้จากสองวิธีด้วย t – test และ F – test พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

Wenhui Gao และ Cristina Legido-Quigley [27] พัฒนาระบบ HPLC เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ HQ, phenol และสารกันบูดอีก 6 ชนิด ในตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดครีม สารที่ต้องการวิเคราะห์ทุกตัวถูกสกัดออกจากตัวอย่างครีมด้วย 60% เมทานอล สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ใช้เฟสคงที่เป็นคอลัมน์ C 18 (100 mm × 2.1 mm) และใช้เฟสเคลื่อนที่เป็นเมทานอล และ 0.05 M ammonium formate ในน้ำ (pH = 3.0) สำหรับการทำให้ gradient elution ซึ่งสามารถแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากกันได้ภายใน 10 นาที เทคนิคนี้ให้ sensitivity สูง โดยให้ช่วงความเป็นเส้นตรงสำหรับการตรวจวัดเท่ากับ 1.0 – 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ สำหรับ phenol, 0.1–150 $\mu\text{g mL}^{-1}$ สำหรับ sorbic acid, 2.0 –200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ สำหรับ benzoic acid, 0.5 – 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ สำหรับ HQ, methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben และ butyl paraben ให้ค่า LOD อยู่ในช่วง 0.05–1.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ โดยให้ค่า %RSD สำหรับการวิเคราะห์ซ้ำ 6 ครั้ง น้อยกว่า 5 % และ %recovery อยู่ในช่วง 86.5 –116.3 %

อย่างไรก็ตาม HPLC มีข้อจำกัดคล้ายกับเทคนิค GC คือ เทคนิคนี้ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน ทำให้ไม่สะดวกในการวิเคราะห์สารตัวอย่างเป็นจำนวนมาก เครื่องมือที่ใช้มีราคาแพง และยากต่อการวิเคราะห์ในภาคสนามเนื่องจากเครื่องมือมีขนาดใหญ่

2.5.3 เทคนิค Capillary Electrophoresis (CE)

Claudia Desiderio และคณะ [28] ได้พัฒนาเทคนิค Capillary electrochroma-tography (CEC) สำหรับวิเคราะห์ปริมาณของ HQ และอนุพันธ์ ได้แก่ methyl-, dimethyl-, benzyl-, phenyl-, propyl-HQ derivatives โดยการบรรจุ octadecylsilica (ODS) ใน fused-silica capillary เพื่อใช้เป็นเฟสคงที่ในเทคนิค CE และใช้ 20 mM Ammonium acetate pH 6–acetonitrile (30:70%v/v) เป็นเฟสเคลื่อนที่ ใช้ศักย์ไฟฟ้า 25 kV และความดัน 5 bar ในการแยก และตรวจวัดด้วยเครื่อง UV-visible diode array detector ที่ความ

ยาวคลื่นแสง 205 นาโนเมตร ซึ่งสภาวะดังกล่าวสามารถแยก HQ และอนุพันธ์ ได้ภายในเวลา 6 นาที ให้ช่วงความเป็นเส้นในช่วงความเข้มข้น 5–90 $\mu\text{g mL}^{-1}$ พร้อมกับค่า LOD และ LOQ เท่ากับ 1.37 และ 3.35 $\mu\text{g mL}^{-1}$ วิธีที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ในการวิเคราะห์หา HQ และอนุพันธ์ ในตัวอย่างเครื่องสำอาง

Yi-Hui Lin และคณะ [29] ได้พัฒนาเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ arbutin (AR), kojic acid (KA) และ HQ ได้ในคราวเดียวกัน โดยใช้การแยกด้วยเทคนิค micellar electrokinetic capillary electrophoresis (MEKC) ซึ่งมี sodium dodecyl sulfate (SDS) เป็นตัวก่อไมเซลล์ สภาวะที่เหมาะสม ใช้ SDS ที่ความเข้มข้น 100 mM และใช้บัฟเฟอร์ความเข้มข้น 20 mM ที่ pH 6.5 เป็น running buffer ใช้ศักย์ไฟฟ้า 20 kV ในการแยก ซึ่งให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 20–200, 20–100 และ 8–80 $\mu\text{g mL}^{-1}$ และ LOD เท่ากับ 5.4, 7.1 และ 2.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ AR, KA และ HQ ตามลำดับ วิธีที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ในการวิเคราะห์หา AR, KA และ HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอาง

เทคนิค CE สามารถแยก HQ ในตัวอย่างได้อย่างมีประสิทธิภาพ ให้ค่า LOD ต่ำ เนื่องจากมีการแยกสารก่อนแล้วจึงตรวจวัด ทำให้ไม่มีการรบกวนจากเมทริกซ์ในตัวอย่าง และสามารถพัฒนาให้เป็นเครื่องวิเคราะห์นอกห้องปฏิบัติการได้ แต่ก็เป็นเทคนิคที่มีราคาแพง และจำเป็นต้องใช้บุคลากรที่มีความชำนาญและเชี่ยวชาญสูง

2.5.4 เทคนิค Luminescence

J. McCall และคณะ [30] พัฒนาวิธีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ Phenols, Catechols, Benzoquinones และ HQ โดยจะเกิด electrochemiluminescence (ECL) ของ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า +1.4 V แก่สารละลายผสมของ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ และ $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$ (tri-*n*-propylamine) ซึ่ง Phenols, Catechols, Benzoquinones และ HQ สามารถยับยั้ง หรือ quenching ECL ที่เกิดขึ้นได้ โดยการลดลงของ ECL จะแปรผันตามปริมาณ Phenols, Catechols, Benzoquinones หรือ HQ

M. Pistonesi และคณะ [31] พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ Resorcinol และ HQ ในตัวอย่างอากาศได้ในคราวเดียวกัน โดยใช้เทคนิค Synchronous fluorescence spectro-fluorimetry ที่ทำงานโดยการสแกนทั้ง excitation และ emission monochromator ไปพร้อมๆ กัน โดยที่กำหนดให้ความแตกต่างของความยาวคลื่น ($\Delta\lambda$) ของ excitation และ emission มีค่าคงที่ ในงานนี้ $\Delta\lambda$ เท่ากับ 15 นาโนเมตร เป็นสภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุด วิธีที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้หาปริมาณ Resorcinol และ HQ ในตัวอย่างอากาศ โดยให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ และ Resorcinol ในช่วงความเข้มข้น 0.02–0.16 mg L^{-1} (0.416–3.3 mg m^{-3} air) และ 0.05–0.6 mg L^{-1} (1.04–12.5 mg m^{-3} air) พร้อมด้วยค่า LOD เท่ากับ 0.125 mg m^{-3} และ 0.292 mg m^{-3} ตามลำดับ วิธีนี้มีข้อดีคือ รวดเร็ว ง่าย และใช้แค่น้ำเป็นตัวทำละลายเท่านั้น

Guirong LI และคณะ [32] ได้พัฒนาวิธีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยใช้ Pyronin Y (PY) ซึ่งให้ค่าการเรืองแสงแบบเรโซแนนซ์ (resonance fluorescence) สูง เมื่ออยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก การตรวจวัด HQ อาศัยความสามารถของ HQ ในการเป็นตัวเร่ง (catalyst) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ PY โดย potassium bromate ซึ่งมีผลทำให้ค่าการเรืองแสงของ PY ลดลง การลดลงของค่าการเรืองแสงของ PY เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของ HQ วิธีที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $4.42 - 1600 \mu\text{g L}^{-1}$ และค่า LOD เท่ากับ $1.46 \mu\text{g L}^{-1}$

Hui Huang และคณะ [33] พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ทั้ง HQ และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยอาศัยการทำงานร่วมกันของเอนไซม์ horse radish peroxidase (HRP) และ conjugate fluorescence polymers PPESO₃ ซึ่งเป็นสารฟลูออเรสเซนต์ที่ละลายน้ำได้ ในสภาวะของ HRP และ H_2O_2 HQ สามารถถูกออกซิไดซ์ไปเป็น 1,4-benzoquinone (BQ) ซึ่ง BQ สามารถทำให้เกิดการ quenching photoluminescence (PL) ของ PPESO₃ ได้ทำให้การเรืองแสงของ PPESO₃ ลดลง เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ และ H_2O_2 ในช่วงความเข้มข้น $1 \mu\text{M} - 2 \text{mM}$ และ $6 \mu\text{M} - 2 \text{mM}$ และค่า LOD เท่ากับ $0.5 \mu\text{M}$ และ $1 \mu\text{M}$ ตามลำดับ

การวิเคราะห์ HQ ด้วยเทคนิค Chemiluminescence นั้นมีข้อดีคือ มี sensitivity สูง ทำให้ได้ค่า LOD ต่ำ การใช้งานเครื่องมือง่าย และราคาไม่แพง แต่เทคนิค Chemiluminescence ที่เคยถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อตรวจวัด HQ ส่วนใหญ่มีความยุ่งยากในการดำเนินการทดลอง เช่น เทคนิค Synchronous fluorescence spectrofluorimetry ต้องใช้บุคลากรที่มีความชำนาญและเชี่ยวชาญ นอกจากนี้ reagent ที่ใช้ทำให้เกิด luminescence มีราคาแพงและไม่เสถียร

2.5.5 เทคนิค Electrochemical technique

Iolanda Cruz Vieira และ Orlando Fatibello-Filho [34] ได้พัฒนาวิธีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยการ modified ขั้ว paraffin/graphite ด้วยเนื้อเยื่อของมันหวาน (sweet potato tissue) ซึ่งเป็นแหล่งของเอนไซม์ peroxidase เมื่อมี H_2O_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เอนไซม์นี้สามารถออกซิไดซ์ HQ ไปเป็น *p*-quinone หลังจากนั้น *p*-quinone จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฟฟ้า (electrochemical reduction) กลับไปเป็น HQ ได้ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.22 V การประยุกต์ใช้ขั้วที่พัฒนาขึ้นกับเทคนิค amperometry ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $75 \mu\text{M} - 1.6 \text{mM}$ และให้ค่า LOD เท่ากับ $8.1 \mu\text{M}$ วิธีที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้วิเคราะห์หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอางชนิดครีม ซึ่งวิธีนี้มีข้อดีที่ใช้วัสดุดิบทางธรรมชาติ และราคาถูกในการเตรียมอิเล็กโทรด

Ines Rosane W.Z. de Oliveira และคณะ [35] ได้พัฒนาวิธีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยการสังเคราะห์สารเชิงซ้อนของ $[Cu_2(HL)(OAc)](ClO_4)_2$ โดยมี N,N',N' -[tris-(2-pyridyl methyl)]- N -(2-hydroxy-3,5-ditert-butylbenzyl)-1,3-propanediamine-2-ol(H_2L) เป็นลิแกนด์ ซึ่งเป็นสารเชิงซ้อน catechol oxidase catalyst ที่สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบฟี-นอลิก เปลี่ยนเป็นควิโนน (quinone) สารเชิงซ้อนที่ได้ถูกนำไปสร้างเป็นขั้วอิเล็กโทรดโดยการผสมกับแกรไฟต์ และ modified ลงบนขั้ว carbon paste และนำไปประยุกต์ใช้กับเทคนิค square wave voltammetry เพื่อตรวจวัด HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอาง โดย HQ จะถูกออกซิไดซ์เป็น quinone หลังจากนั้นจะถูกรีดิวซ์ด้วยไฟฟ้ากลับไปเป็น HQ ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.2 V กระแสที่เกิดขึ้นจะแปรผันตามปริมาณ HQ โดยให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $60 \mu M - 2.5 mM$ และให้ค่า LOD และ LOQ เท่า 0.3 และ $1 \mu M$ ตามลำดับ

Liang Wang และคณะ [36] พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ได้ในคราวเดียวกัน โดยการ modified glassy carbon electrode (GCE) ด้วย penicillamine (Pen) โดยอาศัยปฏิกิริยา electrooxidation ของ Pen เกิดเป็น Pen ที่มีลักษณะคล้ายอนุมูลอิสระที่มีประจุบวก (cation radicals) ทำให้เกิดการเชื่อมต่อดัวยพันธะโคเวเลนต์ระหว่างไนโตรเจนของหมู่เอมีนของ Pen และผิวหน้าของขั้วคาร์บอน ขั้วที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้ในเทคนิค differential pulse voltammetry เพื่อตรวจวัด HQ และ catechol ซึ่งสามารถให้พีค oxidation potential ของ HQ และ catechol แยกออกจากกันถึง 103 mV ซึ่งให้ค่า LOD ในการตรวจวัด HQ ในสถานะที่มี catechol ความเข้มข้น 0.1 mM เท่ากับ $1 \mu M$ และค่า LOD ในการตรวจวัด catechol ในสถานะที่มี HQ ความเข้มข้น 0.1 mM เท่ากับ $0.6 \mu M$ วิธีที่พัฒนาขึ้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ในตัวอย่างน้ำประปาได้ในคราวเดียวกัน

Dong-Ming Zhao และคณะ [37] พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ได้ในคราวเดียวกัน โดยการ modified poly-amidosulfonic acid และ multi-wall carbon nanotubes composite (PASA/MWNTs) บนขั้ว GCE ด้วยเทคนิค electro-polymerization ซึ่งเริ่มต้นด้วยการหยดสารแขวนลอยด์ของ MWNTs ที่เตรียมใน N,N -dimethylformamide บนผิวขั้ว และระเหยตัวทำละลายภายใต้สถานะแสงอินฟราเรด หลังจากนั้นกระตุ้น MWNTs/GCE ด้วย cyclic sweepings จาก -1.2V ถึง +1.2V จำนวน 20 รอบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และสร้าง PASA/MWNTs/GCE โดยการทำให้ cyclic sweepings จาก -1.5 ถึง +2.5V จำนวน 10 รอบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่มี 5.0 mM amidosulfonic acid ขั้วที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้ในเทคนิค differential pulse voltammetry เพื่อตรวจวัด HQ และ catechol ซึ่งสามารถให้พีค reduction potential ของ HQ และ catechol แยกออกจากกันถึง 103 mV เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในสถานะที่มี catechol ความเข้มข้น 0.1 mM ในช่วงความเข้มข้น $6 \mu M - 0.4 mM$ และให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด catechol ใน

สภาวะที่มี HQ ความเข้มข้น 0.1 mM ในช่วงความเข้มข้น 6 μM – 0.7 mM วิธีที่พัฒนาขึ้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ในตัวอย่างน้ำประปาได้ในคราวเดียวกัน

Jun Wang และคณะ [38] ได้พัฒนาวิธีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยการเตรียมวัสดุคาร์บอนผสมระหว่าง graphene nanosheets และ carbon nanospheres โดยอาศัยการเกิด electrolyzing ของ graphite rod ในสารละลายกรดไนตริก ภายใต้สภาวะกระแสไฟฟ้าคงที่ และนำวัสดุคาร์บอนผสมที่ได้ไป modified บนพื้นผิวของขั้ว GCE อิเล็กโทรดที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้ในเทคนิค differential pulse voltammetry เพื่อตรวจวัด HQ ในตัวอย่างดิน ซึ่งให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น 0.1 – 100 และ 100 – 600 μM

Wei Sun และคณะ [39] ได้พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ได้ในคราวเดียวกัน โดยการ modified poly(crystal violet) functionalized graphene oxide (CV-GO) ลงบนพื้นผิวของขั้ว carbon ionic liquid electrode (CILE) ด้วยวิธี potentiostatic method นั่นคือการจุ่มขั้ว CILE ลงในสารละลาย CV-GO ที่สังเคราะห์ขึ้น และให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ -1.2V เป็นเวลา 300 วินาที เมื่อศึกษาด้วยเทคนิค cyclic voltammetry พบว่า ขั้วที่ได้สามารถให้ศักย์ oxidation potential ของ HQ และ catechol แยกออกจากกันถึง 112 mV ในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต pH 2.0 ขั้วที่พัฒนาขึ้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัด HQ และ catechol ในตัวอย่างน้ำดื่มได้ในคราวเดียวกัน ซึ่งให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ และ catechol ในช่วงความเข้มข้น 0.12 – 600 และ 0.36 – 600 μM พร้อมด้วยค่า LOD เท่ากับ 0.033 และ 0.097 μM ตามลำดับ

Guiyun Xu และคณะ [40] พัฒนาวิธีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยใช้ carbon nanotube (CNT) doped poly(3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT) conducting polymer modified ลงบนพื้นผิวขั้ว carbon paste electrode (CPE) อิเล็กโทรดที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้ในเทคนิค differential pulse voltammetry เพื่อตรวจวัด HQ โดยอาศัยปฏิกิริยา electrocatalytic oxidation ของ HQ ซึ่งให้ oxidation potential ต่ำกว่าการวิเคราะห์ด้วย bare CPE เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น 1.1 – 125 μM พร้อมด้วยค่า LOD เท่ากับ 0.3 μM และวิธีที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้ตรวจวัด HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่ง

Jing Zou และคณะ [41] พัฒนาวิธีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยการสังเคราะห์ hexagonal phase CuS nanocrystals ซึ่งมีคุณสมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำที่ดีมาก ด้วยวิธี straightforward method และนำไป modified บนพื้นผิวของขั้ว GCE โดยการหยดสารแขวนลอยของ CuS nanocrystals และ chitosan และทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง อิเล็กโทรดที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้ในเทคนิค cyclic voltammetry เพื่อตรวจวัด HQ ในตัวอย่างน้ำประปาและน้ำแร่จากภูเขา Farmer ที่ซื้อได้จาก

ห่างสรรพลินค้า พบว่าให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น 4.5 μM – 4.5 mM พร้อมด้วยค่า LOD เท่ากับ 1.5 μM

Hui-Lin Guo และคณะ [42] ได้พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ได้ในคราวเดียวกัน โดยการ modified พื้นผิวขั้ว GCE ด้วย pyridinic nitrogen doped graphene (pyridine-NG) ซึ่งเป็น electrocatalyst ที่ดีมากสำหรับการสร้างขั้ว electrochemical sensor เพื่อตรวจวัด HQ และ catechol เมื่อศึกษาด้วยเทคนิค cyclic voltammetry พบว่าที่ขั้ว pyridine-NG/GCE ที่พัฒนาขึ้น ทั้ง HQ และ catechol สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยให้พีค oxidation potential ของ HQ และ catechol แยกออกจากกันถึง 103 mV เมื่อนำขั้วที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในเทคนิค differential pulse voltammetry เพื่อตรวจวัด HQ และ catechol ในคราวเดียวกัน ในตัวอย่างน้ำเทียม พบว่าให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในสภาวะที่มี catechol ความเข้มข้น 100 μM ในช่วงความเข้มข้น 5 - 200 μM และให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด catechol ในสภาวะที่มี HQ ความเข้มข้น 100 μM ในช่วงความเข้มข้น 5 - 200 μM และค่า LOD เท่ากับ 0.38 และ 1 μM สำหรับการตรวจวัด HQ และ catechol ตามลำดับ

Yanli Zhang และคณะ [43] พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ได้ในคราวเดียวกัน โดยการ modified พื้นผิวขั้ว GCE ด้วย graphene และ titanium dioxide nanoparticles nanocomposite (GR-TiO₂) การนำ GR-TiO₂/GCE ไปประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ในคราวเดียวกัน สามารถศึกษาได้ด้วยเทคนิค cyclic voltammetry พบว่า พีค oxidation และ reduction potentials ของ catechol และ HQ เกิดขึ้นที่ประมาณ 0.372/0.018 V และ 0.313/-0.103 V ตามลำดับ และเมื่อนำไปประยุกต์ใช้กับเทคนิค differential pulse voltammetry พบว่าให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด catechol และ HQ ในช่วงความเข้มข้น 0.5–100 μM พร้อมกับค่า LOD ในการตรวจวัด catechol และ HQ เท่ากับ 0.087 μM และ 0.082 μM ตามลำดับ วิธีที่พัฒนาขึ้นประสบความสำเร็จในการนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัด HQ และ catechol ได้ในคราวเดียวกัน ทั้งในตัวอย่างน้ำประปาและน้ำตัวอย่างจากทะเลสาบ

Weimeng Si และคณะ [44] พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol ได้ในคราวเดียวกัน โดยการ modified ขั้วอิเล็กโทรด ด้วยการทำ electro-polymerization ของ 3,4-ethylenedioxythiophene ลงบน nitrogen-doped graphene ที่เคลือบบนพื้นผิวของขั้ว GCE เมื่อศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของ HQ และ catechol บนขั้วที่พัฒนาขึ้น ด้วยเทคนิค cyclic voltammetry พบว่าพีคปฏิกิริยารีดอกซ์ของ HQ และ catechol สามารถเกิดแยกกันได้เป็นอย่างดี ขั้วที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้กับเทคนิค differential pulse voltammetry เพื่อการวิเคราะห์หาปริมาณ HQ และ catechol

ได้ในคราวเดียวกัน ซึ่งให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดทั้ง HQ และ catechol ในช่วงความเข้มข้น 1–10 μM และค่า LOD สำหรับการตรวจวัด HQ และ catechol เท่ากับ 0.18 และ 0.26 μM ตามลำดับ

Wei Liu และคณะ [45] พัฒนาริธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ HQ, catechol และ Resorcinol ได้ในคราวเดียวกัน โดยการ modified ขั้ว GCE ด้วย nitrogen doped porous carbon nanopolyhedrons (N-PCNPs)-multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) hybrid materials ขึ้นเป็นครั้งแรก เริ่มต้นด้วยการสังเคราะห์ N-PCNPs ด้วยกระบวนการ carbonization ของ ZIF-8 nanopolyhedrons (ZIF-8 NPs) หลังจากนั้นเตรียม N-PCNPs-MWCNTs hybrid materials โดยการผสม N-PCNPs และ MWCNTs เข้าด้วยกันในน้ำบริสุทธิ์ แล้วทำการ sonicated และปั่นกวนเป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ จะได้สารแขวนลอยของผลิตภัณฑ์สีดำ หลังจากนั้นทำการ casting สารแขวนลอย N-PCNPs-MWCNTs hybrid materials ลงบนพื้นผิวของ GCE และทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง N-PCNPs-MWCNTs/GCE ที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้กับเทคนิค differential pulse voltammetry เพื่อการวิเคราะห์หาปริมาณ HQ, catechol และ Resorcinol ได้ในคราวเดียวกัน ซึ่งให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดทั้ง HQ, catechol และ Resorcinol ในช่วงความเข้มข้น 0.2–455 μM , 0.7–440 μM และ 3.0–365 μM ตามลำดับ และค่า LOD เท่ากับ 0.03 μM , 0.11 μM และ 0.38 μM ตามลำดับ เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นประสบความสำเร็จในการนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัด HQ, catechol และ Resorcinol ได้ในคราวเดียวกันในตัวอย่างน้ำจากแม่น้ำ

ข้อดีของ Electrochemical detection คือ มี sensitivity และ selectivity สูง เมื่อมีการ modified electrode สะดวกต่อการนำไปวิเคราะห์นอกห้องปฏิบัติการ แต่เทคนิคนี้มีความเสถียรของสัญญาณต่ำ และมีความยุ่งยากและซับซ้อนในการเตรียมอิเล็กโทรด

2.5.6 เทคนิค Spectrophotometry

R. Belcher และ W.I. Stephen [7] ได้พัฒนาริธี spectrophotometry สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ในระดับไมโครกรัมเป็นครั้งแรก การตรวจวัดอาศัยปฏิกิริยารีดักชันของเหล็ก(III) การทดลองทำได้โดยการเติมเกลือของเหล็ก(III) ลงในสารละลายที่มี HQ เหล็ก(III) จะถูกรีดิวซ์ กลายเป็นเหล็ก(II) ซึ่งมีปริมาณเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของ HQ หลังจากนั้นทำการตรวจวัดปริมาณเหล็ก(II) ที่เกิดขึ้นโดยการเติม o-Phenanthroline ซึ่งสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเหล็ก(II) ได้ผลิตภัณฑ์สีส้มแดง ในสภาวะที่สารละลายมี pH ประมาณ 3 – 4

A. Afkhami และ H. A. Khatami [46] พัฒนาริธีวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างไนไตรต์ (nitrite) และ Neutral Red ซึ่งให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นแสง 530 นาโนเมตร HQ สามารถทำปฏิกิริยากับ nitrite ได้ ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างไนไตรต์และ Neutral Red จึงลดลง มีผลทำให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นแสง 530 นาโนเมตร ลดลง เมื่อความเข้มข้นของ HQ เพิ่มขึ้น

วิธีที่พัฒนาขึ้นให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $0.1 - 3.0 \text{ mg mL}^{-1}$ และค่า LOD เท่ากับ 0.07 mg mL^{-1}

Sirajuddin และคณะ [47] พัฒนาวิธีวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HQ ไปเป็น BQ ด้วย KMnO_4 ซึ่ง BQ ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นแสง 245.5 นาโนเมตร วิธีที่พัฒนาขึ้นให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $0.07 - 2.0 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ และค่า LOD เท่ากับ $0.021 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้นำไปประยุกต์ใช้ตรวจวัด HQ ในตัวอย่างของเสียจาก photographic solution

Huiying Wang [48] พัฒนาวิธีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยอาศัย localized surface plasmon resonance light scattering (LSPR-LS) ของอนุภาคเงินระดับนาโน (AgNPs) ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง HQ และ silver ammonia ในตัวทำละลายผสมของ sodium hydroxide และ ammonia ซึ่ง silver ammonia สามารถถูกรีดิวซ์ได้ด้วย HQ ทำให้เกิดเป็น AgNPs โดยไม่ต้องมีการเติม AgNPs seed AgNPs ที่เกิดขึ้นสามารถดูดกลืนแสงสูงสุดได้ที่ความยาวคลื่นแสง 430 นาโนเมตร โดยที่ค่าการดูดกลืนแสงจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของ HQ วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $0.4 - 2.5 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ และค่า LOD เท่ากับ 70.6 nmol L^{-1} วิธีที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างน้ำ

Eman S. Elzanfaly และคณะ [49] พัฒนาวิธีที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณกรดเรติโน-อิก (retinoic acid : RA) และ HQ ได้ในคราวเดียวกัน การสร้างกราฟมาตรฐานทำโดยการบันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายผสม RA และ HQ ในอัตราส่วนความเข้มข้นต่างๆ กราฟมาตรฐานของการตรวจวัด RA พล็อตระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 339 nm และความเข้มข้นของ RA ซึ่งให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด RA ในช่วงความเข้มข้น $1 - 10 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ส่วนกราฟมาตรฐานของการตรวจวัด HQ พล็อตระหว่างความแตกต่างของค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 289.2 และ 257.8 นาโนเมตร และความเข้มข้นของ HQ หรือพล็อตระหว่างความแตกต่างของค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 225.8 และ 289.2 นาโนเมตร และความเข้มข้นของ HQ ซึ่งให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $3 - 30 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ และค่า LOD เท่ากับ $0.24 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$

การวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ด้วยเทคนิค spectrophotometry มีข้อดีคือ ง่าย ใช้เครื่องมือราคาไม่แพง แต่ก็มีข้อเสียคือ การตรวจวัด HQ โดยตรงนั้นมี selectivity และ sensitivity ต่ำ เนื่องจาก HQ ดูดกลืนแสงในช่วง UV และมีอนุพันธ์หลายตัวที่สามารถดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่นเดียวกัน จำเป็นต้องอาศัยการทำปฏิกิริยาต่างๆเพื่อเพิ่ม selectivity และ sensitivity

2.4.7 เทคนิค Flow Injection analysis (FIA)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

M.E. Rueda และคณะ [50] ได้พัฒนาระบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ซึ่งระบบ FIA ประกอบด้วยสารละลายตัวพาที่ได้ไล่แก๊สที่ละลายอยู่ในสารละลายออกด้วยแก๊สฮีเลียมแล้ว ระหว่างอินเจกชันวาล์วและดีเทคเตอร์ มีส่วนของ conditioning cell เพื่อกำจัดตัวรบกวนบางตัวออกไป การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าใช้เซนเซอร์เป็นขั้ว porous graphite electrode ตรวจวัดในโหมด amperometric mode คือวัดกระแสที่ได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่แก่สารละลาย เทคนิคนี้ให้ค่า LOD ในการตรวจวัด HQ เท่ากับ $6.6 \mu\text{g L}^{-1}$ วิธีที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์-เทนนิ่ง

B. Gomez-Taylor Corominas และคณะ [51] พัฒนาระบบ tandem-flow ร่วมกับการตรวจวัดด้วยเทคนิค Luminescence สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HQ ด้วย potassium permanganate ในสารละลายกรดซัลฟิวริก และเมื่อมี quinine sulphate และ benzalkonium chloride ก็จะทำให้เกิดการเรืองแสงขึ้น ซึ่งความเข้มแสงที่เกิดขึ้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณ HQ วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $0.1 - 15 \text{ mg L}^{-1}$ พร้อมด้วยค่า LOD เท่ากับ 0.03 mg L^{-1} และสามารถวิเคราะห์ได้ 103 ตัวอย่างต่อชั่วโมง เทคนิคนี้นำไปประยุกต์วิเคราะห์หาปริมาณ HQ ได้ในตัวอย่างที่หลากหลาย ได้แก่ ยา น้ำยาล้างรูป และการตรวจสอบสารตกค้างในน้ำ

Behzad Haghghi และ Reza Dadashvand [52] พัฒนาระบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดด้วยเทคนิค Luminescence เพื่อตรวจวัด HQ, catechol และ resorcinol ขึ้นมา 2 ระบบ โดยทั้งสองระบบอาศัยปฏิกิริยาการ quenching Chemiluminescence (CL) ด้วยสารที่ต้องการวิเคราะห์เหมือนกัน ต่างกันตรงปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด CL โดยระบบแรกอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ luminol ด้วย *N*-chlorosuccinimide (NCS) ในสารละลายเบส KOH ส่วนระบบที่สองใช้ NCS ออกซิไดซ์ KI ไปเป็นไอโอดีน และไอโอดีนจึงไปออกซิไดซ์ luminol อีกครั้งหนึ่ง ทั้งสองปฏิกิริยาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถคายแสงออกมาได้สูงสุดที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร เมื่อมี HQ, catechol หรือ resorcinol ในปฏิกิริยาจะทำให้การคายแสงของ luminol ลดลง วิธีที่พัฒนาขึ้นให้ค่า LOD ในการตรวจวัด HQ, catechol และ resorcinol เท่ากับ 0.002, 0.01 และ $0.3 \mu\text{M}$ ตามลำดับ สำหรับระบบ NCS-KI-luminol และ 0.01, 0.17 และ $1.6 \mu\text{M}$ ตามลำดับ สำหรับระบบ NCS- luminol และทั้งสองระบบสามารถวิเคราะห์ได้ 60 - 70 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ซึ่งระบบ NCS-KI-luminol ให้สัญญาณ background และ sensitivity ต่ำกว่าระบบ NCS-luminol แต่อย่างไรก็ตาม ทั้งสองวิธีมี selectivity ที่ต่ำ เพราะเมื่อนำทั้งสองระบบไปประยุกต์ใช้หาปริมาณ HQ, catechol และ resorcinol ในตัวอย่างน้ำในสิ่งแวดล้อมจริงพบว่า ให้ค่า RSD สูงถึง 6% ดังนั้นอาจต้องมีการต่อระบบร่วมกับเทคนิค HPLC สำหรับการวิเคราะห์ในตัวอย่างจริง

Deyong He และคณะ [53] พัฒนาระบบ FIA – CL เพื่อตรวจวัด HQ และ catechol โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของ Fe ด้วย H_2O_2 ซึ่งทำให้เกิด hydroxyl radical ($\cdot OH$) หลังจากนั้น $\cdot OH$ จะออกซิไดซ์ rhodamine 6G (Rh6G) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่คายแสงได้ แต่เป็น weak CL แต่เมื่อมี HQ หรือ catechol จะทำหน้าที่เป็น CL enhancer โดย $\cdot OH$ จะออกซิไดซ์ HQ หรือ catechol ไปเป็น quinone ที่อยู่ในสถานะกระตุ้น หลังจากนั้น quinone นี้จะถ่ายพลังงานส่วนเกินให้กับ Rh6G ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งสามารถให้ CL ได้สูงสุดที่ความยาวคลื่น 555 นาโนเมตร ดังนั้นหากมีปริมาณ HQ หรือ catechol ในตัวอย่างมาก ปริมาณแสงที่คายออกมาที่ 555 นาโนเมตร ก็จะมีค่าสูงด้วย เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ และ catechol ในช่วงความเข้มข้น 0.008 – 1 และ 0.01 – 2 $mg L^{-1}$ ซึ่งมีค่า LOD เท่ากับ 0.004 และ 0.006 $mg L^{-1}$ ตามลำดับ และใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่า 60 วินาทีต่อตัวอย่าง วิธีที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างน้ำประปา

Lijun Zhao และคณะ [54] พัฒนาระบบ FIA – CL เพื่อตรวจวัด HQ และ catechol โดยอาศัยความสามารถของ HQ และ catechol ในการยับยั้งปฏิกิริยา chemiluminescence ของ luminol– $KMnO_4$ – β -cyclodextrin (β -CD) เริ่มต้น $KMnO_4$ สามารถออกซิไดซ์ luminol ได้สถานะเบสเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถให้ CL ได้ แต่งานวิจัยนี้ได้พบว่า การเติม β -CD ลงในปฏิกิริยาสามารถเพิ่มสัญญาณ CL ได้ เนื่องจาก β -CD สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้โดย $KMnO_4$ และทำให้เกิด hydroxyl radical ($\cdot OH$) และ Singlet oxygen (1O_2) ซึ่ง $\cdot OH$ และ 1O_2 จะทำปฏิกิริยากับ luminol เกิดเป็น luminol ที่อยู่ในสถานะกระตุ้นและเกิดการคายแสงออกมาเพื่อกลับสู่สถานะพื้น แต่เมื่อมีการเติม HQ หรือ catechol ลงในปฏิกิริยา HQ และ catechol สามารถถูกออกซิไดซ์ได้โดย $\cdot OH$ และ 1O_2 เกิดเป็น quinone มีผลทำให้สัญญาณ CL มีค่าลดลง เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ และ catechol ในช่วงความเข้มข้น 1 – 10 และ 1 – 20 $ng mL^{-1}$ ซึ่งมีค่า LOD เท่ากับ 0.1 และ 0.4 $ng mL^{-1}$ ตามลำดับ วิธีที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างน้ำจากแม่น้ำ

Shifeng Li และคณะ [55] พัฒนาระบบ FIA – CL เพื่อตรวจวัด HQ, catechol และ resorcinol โดยอาศัยความสามารถของ HQ, catechol และ resorcinol ในการยับยั้งปฏิกิริยา chemiluminescence ของ luminol– $NaIO_4$ –gold nanoparticles โดยปกติ superoxide radical ions ($O_2^{\cdot -}$) เกิดจากปฏิกิริยาของ periodate (IO_4^-) และออกซิเจนในสารละลายเบส หลังจากนั้น $O_2^{\cdot -}$ จึงออกซิไดซ์ luminol แล้วเกิดผลิตภัณฑ์ที่สามารถให้ CL ได้ แต่ CL ที่ได้มีความเข้มข้นแสงต่ำ งานวิจัยนี้พบว่า gold nanoparticles สามารถเพิ่มสัญญาณ CL ได้ เนื่องจาก gold nanoparticles สามารถทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น หรือสารมัธยันต์ในปฏิกิริยาระหว่าง luminol และ IO_4^- ซึ่งทำให้เกิดสารที่เป็น active oxygen ได้แก่ $\cdot OH$ and $O_2^{\cdot -}$ ซึ่งทั้งสองตัวสามารถออกซิไดซ์ luminol ได้ จึงทำให้ gold nanoparticles สามารถเพิ่มสัญญาณ CL ได้ ซึ่ง CL ที่เกิดขึ้นมีความเข้มแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร เทคนิคนี้ให้ค่า LOD ในการตรวจวัด HQ,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

catechol และ resorcinol ในช่วงความเข้มข้น $0.1 - 2.1 \text{ ng mL}^{-1}$ และใช้เวลาในการวิเคราะห์ 30 วินาทีต่อตัวอย่าง วิธีที่พัฒนาขึ้นประสบผลสำเร็จในการนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ catechol ในตัวอย่างน้ำประปา และตัวอย่างน้ำสังเคราะห์

Yang Ran และคณะ [56] พัฒนาระบบ FIA - CL เพื่อตรวจวัด HQ โดยอาศัยความสามารถของ HQ ในการยับยั้งปฏิกิริยา chemiluminescence ของ Luminol- H_2O_2 -CdTe Quantum Dots (CdTe QDs) ปฏิกิริยาการเกิด CL เริ่มต้นด้วย H_2O_2 ทำปฏิกิริยากับเบสในสารละลายเกิด HO_2^- และเมื่อ HO_2^- ทำปฏิกิริยากับ luminol ในสภาวะเบส และมี CdTe QDs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้เกิด O_2^- ซึ่งสามารถออกซิไดซ์ luminol แล้วเกิดผลิตภัณฑ์ที่สามารถให้ CL ได้ เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $1 - 25 \text{ nM}$ และค่า LOD เท่ากับ 0.76 nM วิธีที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างน้ำในสิ่งแวดล้อมจริง

Bushra B. Qassim และ Hamssa S. Omaish [57] พัฒนาระบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมทรี โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน HQ ไปเป็น p-Benzoquinone ด้วย KMnO_4 ในสารละลายเบส ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีเขียว ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงได้สูงสุดที่ความยาวคลื่นแสง 610 นาโนเมตร เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $3 - 125 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ พร้อมด้วยค่า LOD เท่ากับ $0.25 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ และสามารถวิเคราะห์ได้ 55 ตัวอย่างต่อชั่วโมง วิธีที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างยา ซึ่งไม่มีการรบกวนจากสารเติมแต่งที่ทำให้ยากงรูป แต่สำหรับการประยุกต์ใช้หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทครีมไวท์เทนนิ่ง จำเป็นเพิ่มขึ้นตอนการเตรียมตัวอย่างด้วย เพื่อกำจัดตัวรบกวน

Zhongcheng Wang และคณะ [58] พัฒนาระบบ FIA - CL เพื่อตรวจวัด HQ โดยอาศัยความสามารถของ HQ ในการยับยั้งปฏิกิริยา chemiluminescence ของ Luminol- H_2O_2 ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย Jacobsen's catalyst (Mn(III)(Salen)Cl) โดย Mn(III)(Salen)Cl เร่งปฏิกิริยาการเกิด CL ด้วยการทำปฏิกิริยากับ H_2O_2 เกิดเป็น $(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$ ซึ่งจะทำหน้าที่ออกซิไดซ์ luminol ไปเป็น luminol radical ในสารละลายเบสได้อย่างรวดเร็ว หลังจากนั้น luminol radical เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปเป็น 3-aminophthalate (3-APA*) ที่อยู่ในสภาวะกระตุ้น ดังนั้น 3-APA* จึงให้ CL ออกมาที่ความยาวคลื่นแสง 425 นาโนเมตร เพื่อกลับสู่สภาวะพื้น แต่เมื่อฉีด HQ ลงในระบบ HQ จะแข่งกับ Luminol ทำปฏิกิริยากับ $(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$ ทำให้การเกิด luminol radical และ 3-APA* ลดลง ดังนั้นหากมี HQ ในตัวอย่างมาก ความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นแสง 425 นาโนเมตร ก็ยิ่งลดลง เทคนิคนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด HQ ในช่วงความเข้มข้น $0.6 - 10 \text{ ng mL}^{-1}$ พร้อมด้วยค่า LOD เท่ากับ 0.1 ng mL^{-1} วิธีที่พัฒนาขึ้นนำไปประยุกต์ใช้หาปริมาณ HQ ในตัวอย่างประปา น้ำจากทะเลสาบ และน้ำบาดาล

การใช้เทคนิค FIA ในการวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ส่วนมากจะพัฒนาร่วมกับการตรวจวัดด้วยเทคนิค Chemiluminescence ซึ่งทำให้มี sensitivity ที่ดี และเป็นระบบอัตโนมัติ เหมาะแก่การนำไปใช้วิเคราะห์

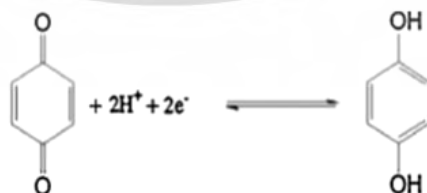
ตัวอย่างหลายๆ แต่ reagent ไม่จำเพาะเจาะจงต่อ HQ นอกจากนี้ยังมีราคาแพง และมีการเตรียม reagent ที่ค่อนข้างยุ่งยาก

2.6 งานวิจัยนี้

จากข้อดีของระบบ FIA ที่มีการวิเคราะห์เป็นแบบอัตโนมัติ เหมาะแก่การนำไปใช้วิเคราะห์ตัวอย่างที่มีจำนวนมาก และข้อดีของการตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมทรี คือ ง่าย และใช้เครื่องมือราคาไม่แพง จึงทำให้ผู้วิจัยต้องการพัฒนาระบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมทรี สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ HQ โดยการตรวจวัดอาศัยปฏิกิริยาที่ R. Belcher และ W.I. Stephen [7] นำเสนอ นั่นคือ การรีดิวซ์ Fe(III) ให้เป็น Fe(II) โดย HQ จากนั้น Fe(II) ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออร์โธโทปีแวนโวลลิทเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีแดงของ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงได้สูงสุดที่ความยาวคลื่นแสง 508 นาโนเมตร ดังนั้นการเกิดสารเชิงซ้อนนี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณ HQ ที่มีในตัวอย่าง วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้เป็นวิธีที่ง่าย ให้ค่าความเที่ยงในการวิเคราะห์สูง มีความรวดเร็วในการวิเคราะห์ และมีความน่าเชื่อถือในการนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ HQ ในเครื่องสำอาง

นอกจากนี้จากข้อดีของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่มีความไวในการวิเคราะห์และความจำเพาะเจาะจงสูง ขั้วไฟฟ้าสามารถพัฒนาให้มีขนาดเล็ก สะดวกต่อการนำไปวิเคราะห์นอกห้องปฏิบัติการได้ สำหรับผลิตภัณฑ์ไวเทนนิ่งมีส่วนผสมของไฮโดรควิโนนในปริมาณที่ค่อนข้างสูง เพื่อประสิทธิภาพในการทำให้ผิวขาวอย่างเด่นชัดในระยะเวลาอันรวดเร็ว ดังนั้นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัดจำเป็นต้องมีความจำเพาะเจาะจงที่ดี เนื่องจากในผลิตภัณฑ์ไวเทนนิ่งมีองค์ประกอบที่หลากหลายซึ่งอาจรบกวนการวิเคราะห์ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้ากราไฟท์แบบพิมพ์สกรีน โดยไม่มีการปรับปรุงผิวขั้วเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ HQ ในตัวอย่างเครื่องสำอางโดยใช้การวิเคราะห์แบบหดยึดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรควิโนน ดังปฏิกิริยารูปที่ 2.24

Quinone Hydroquinone



รูปที่ 2.13 แสดงปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรควิโนน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อไฮโดรควิโนนเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอน 2 อิเล็กตรอน และจะให้กระแสไฟฟ้าแอโนดิกและแคโทดิกที่ศักย์ไฟฟ้าที่จำเพาะ โดยกระแสที่ได้จะแปรตามความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน ดังนั้นวิธีที่พัฒนาขึ้นจึงสามารถประยุกต์ใช้ในเชิงปริมาณวิเคราะห์ได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์ (%)	ยี่ห้อและประเทศผู้ผลิต
กรดอะซิติก (Acetic acid)	CH ₃ COOH	99.8	Carlo Erba Reagent, Italy
โซเดียมอะซิเตต (Sodium acetate)	CH ₃ COONa·3H ₂ O	99.5	Rankem, India
กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid)	H ₂ SO ₄	98.0	Analytical Reagent, India
ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone)	C ₆ H ₆ O ₂	99.5	Acros organics, Belgium
แอมโมเนียม ไอร์ออน(III) ซัลเฟต โดเดคาไฮเดรต (Ammonium iron(III) sulfate dodecahydrate)	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	≥ 99.0%	Sigma – Aldrich, Singapore
ออโธฟีแนนทโรรีน (o-Phenanthroline)	C ₁₂ H ₈ N ₂	≥ 99.0%	Fluka Analytical, Belgium

3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องตรวจวัด

1. ขวดวัดปริมาตร
2. ปีกเกอร์
3. ปิเปต และ ไมโครปิเปต
4. ขวดรูปชมพู่
5. หลอดหยด
6. กระจกตวง
7. นาฬิกาจับเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. เครื่องวัด pH – Metrohm, 827 pH Lab Meter, USA
9. เครื่องยูวี – วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โมเดล Jasco V630, USA
10. อุปกรณ์สำหรับสร้างระบบโฟลอินเจคชัน ได้แก่
 - 10.1 Peristaltic pump – IDEX Health & Science, ISM827B, USA
 - 10.2 6-Port/3-Channel Injection and Switching Valve - IDEX Health & Science, V - 450, USA
 - 10.3 Flow through cell สำหรับเครื่องยูวี – วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ – Hellma Analytics, 178.010 – QS, Germany
 - 10.4 PTFE tube ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.0 มิลลิเมตร – Vici AG International, JR – T6807 – M 25, Switzerland
 - 10.5 Pump tube ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.95 มิลลิเมตร – IDEX Health & Science, AME10 – SC0058 – 9304, USA
11. เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC)

3.2 การเตรียมสารละลาย

สารละลายทุกตัวเตรียมจากน้ำกลั่นปราศจากไอออนที่ได้จากเครื่องผลิตน้ำบริสุทธิ์ (RO + Mixed bed, Treat Chemical, Thailand) และสารเคมีทุกตัวเป็นเกรดสำหรับงานวิเคราะห์เคมี (Analytical Reagent Grade)

3.2.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน

1. สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร
ละลายไฮโดรควิโนน 0.0554 กรัม และปรับปริมาตรให้เป็น 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
2. สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 500 ไมโครโมลต่อลิตร
ปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ที่เตรียมได้จากข้อ 1 มา 2.50 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรเป็น 50.00 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น
3. สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน สำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน

เตรียมจากการปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน เข้มข้น 500 ไมโครโมลต่อลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกปริมาตร โดยปริมาตรที่ปิเปตและความเข้มข้นไฮโดรควิโนนสุดท้ายเป็นดังตารางด้านล่าง

ปริมาตรที่ปิเปต (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นสุดท้ายในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิลิตร (ไมโครโมลต่อลิตร)
-	0
0.25	5
0.50	10
1.00	20
2.50	50
5.00	100
12.50	250

3.2.2 การเตรียมสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร พีเอช 3.6

1. สารละลายกรดอะซิติก เข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร

ปิเปตกรดอะซิติกเข้มข้น (99.8%) 2.86 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

2. สารละลายโซเดียมอะซิเตต เข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร

ละลาย $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 1.36 กรัม และปรับปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

ผสมสารละลายทั้ง 2 ชนิด (ตามหัวข้อ 1 และ 2) ปริมาตร 231.5 และ 18.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ ปรับพีเอชให้ได้ 3.6 ด้วยสารละลายกรดอะซิติก หรือโซเดียมอะซิเตต

3.2.3 การเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร

ปิเปตสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98%) 2.78 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

3.2.4 การเตรียมสารละลายเหล็ก (III) ความเข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร

ชั่ง $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ จำนวน 0.6027 กรัม มาละลาย และปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายกรด H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.3

3.2.5 การเตรียมสารละลายอโรพีแนนโทโรลีน ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร

ชั่งอโรพีแนนโทโรลีนจำนวน 2.4778 กรัม มาละลาย และปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายกรด H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.3

3.2.6 การเตรียมตัวอย่าง

1. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างครีม 1.xxxx กรัม บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน และละลายด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร
2. นำไปอุ่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
3. เทสารละลายที่ได้ใส่หลอด centrifuge tube ขนาด 15 มิลลิลิตร และนำไปปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็ว 6000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที
4. กรองสารละลายที่ได้ผ่านไนลอนเมมเบรนขนาด 0.22 ไมโครเมตร
5. ถ่ายสารละลายที่ได้จากการกรองใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น นำสารละลายนี้ไปวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น และวิธี HPLC

หมายเหตุ อาจทำการเจือจางสารละลายตัวอย่างเพิ่มเติมตามความเหมาะสม เพื่อให้ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนนอยู่ในช่วงการวิเคราะห์โดยกราฟมาตรฐาน

3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

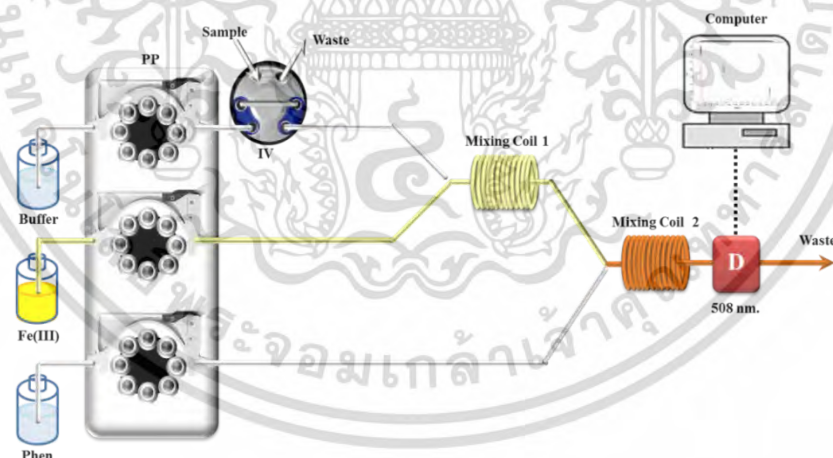
3.3.1 ศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัยการทำปฏิกิริยารีดักชันของเหล็ก ด้วยการวิเคราะห์แบบ batch

สภาวะการทดลองและขั้นตอนการทดลองอ้างอิงมาจากการวิเคราะห์ด้วยระบบแบบ batch [59]

1. ปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ปริมาตรต่างๆ ใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 25 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายเท่ากับ 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 ไมโครโมลต่อลิตร ตามลำดับ
2. ปิเปตสารละลายสารละลายเหล็ก (III) ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร และสารละลาย ออโรฟิแนนโทโรลีน ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร มาอย่างละ 2 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรในข้อ 1 แล้วปรับปริมาตรด้วย acetate buffer pH 3.6
3. เขย่าให้เข้ากัน แล้วตั้งทิ้งไว้ 3 นาที
4. ตรวจสอบวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่ความยาวคลื่น 508 นาโนเมตร และนำไปสร้างกราฟมาตรฐาน

3.3.2 ระบบโฟลอินเจกชัน

ระบบโฟลอินเจกชันที่ได้พัฒนาขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ระบบโฟลอินเจกชันที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน; Buffer: อะซิเตตบัฟเฟอร์ (pH 3.6) ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร, Fe(III): สารละลายเหล็ก (III) ความเข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร, Phen: สารละลายออโรฟิแนนโทโรลีน ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร, PP: Peristaltic Pump (อัตรา

การไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที), IV: Injection Valve (300 ไมโครลิตร) , Mixing Coil 1: 100 เซนติเมตร, Mixing Coil 2: 100 เซนติเมตร และ D: เครื่องยวี่ – วิลิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ตรวจวัดที่ 508 นาโนเมตร

3.3.3 ลำดับขั้นตอนการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัยการทำปฏิกิริยารีดักชันของเหล็ก ด้วยระบบโฟลอินเจกชัน

การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัยการทำปฏิกิริยารีดักชันของเหล็ก ด้วยระบบ FIA ในรูปที่ 3.1 มีลำดับขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

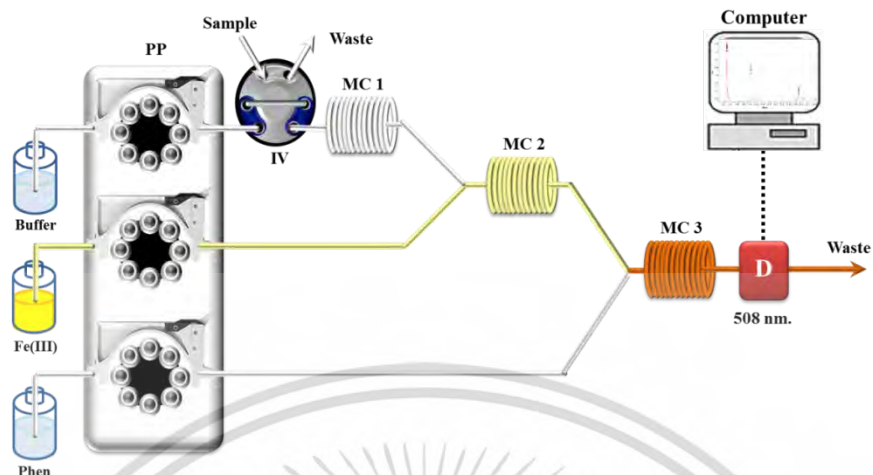
1. เมื่อเปิด Peristaltic Pump รีเอเจนต์ต่างๆจะถูกปั๊มเข้าสู่ท่อ PTFE tube ตามรูปที่ 3.1 โดยใช้ อัตราเร็วการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที และสุดท้ายสารทั้ง 3 ตัว จะไหลมาเจอกันที่ MC2ได้แก่ บัฟเฟอร์กรดอะซิติก – โซเดียมอะซิเตต, สารละลายเหล็ก (III) และออร์โธฟีแนโนโทรลีน กดปุ่ม Set Zero เพื่อปรับสัญญาณจากรีเอเจนต์แปลงค่าให้เป็น 0 Absorbance

2. ฉีดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้นต่างๆ ที่เตรียมในข้อ 3.2.1 หรือสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์เข้าสู่ระบบโฟลอินเจกชันผ่าน IV ซึ่งจะทำให้การฉีดสารตัวอย่างทุกครั้งมีปริมาตรของตัวอย่างที่เข้าสู่ระบบเท่ากัน ซึ่งสารตัวอย่างจะถูกปรับให้มีพีเอชที่เหมาะสมด้วยกระแสตัวพาที่เป็นบัฟเฟอร์ หลังจากนั้นกระแสของบัฟเฟอร์จะลำเลียงตัวอย่างไปทำปฏิกิริยากับสารละลายเหล็ก (III) และออร์โธฟีแนโนโทรลีน ที่ MC1 และ MC2 ตามลำดับ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังรูปที่ 1.1 ตามลำดับ

3. สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกผลักเข้าสู่ดีเทคเตอร์เพื่อตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นแสง 508 นาโนเมตร

3.3.4 การศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์

การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนทุกพารามิเตอร์จะศึกษาโดยใช้ระบบ FIA เบื้องต้น ดังแสดงในรูปที่ 3.2 และลำดับการวิเคราะห์ตามหัวข้อ 3.3.3



รูปที่ 3.2 ระบบโพลินเจกชันเบื้องต้นที่ใช้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน; Buffer: อะซิเตตบัฟเฟอร์, Fe(III): สารละลายเหล็ก (III), Phen: สารละลายอโรฟี-แนนโทรลีน, PP: Peristaltic Pump, IV: Injection Valve, MC1: mixing coil 1, MC2: mixing coil 2, MC3: mixing coil 3 และ D: เครื่องยูวี – วิสเปิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ตรวจวัดที่ 508 นาโนเมตร

3.3.4.1 พีเอชของสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์

ทำการศึกษาอิทธิพลของพีเอชของสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ ที่ส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยพีเอชที่เลือกศึกษาคือ 3.6, 4.2, 4.8 และ 5.4 ตามลำดับ

3.3.4.2 ความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก (III)

ทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก (III) ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยความเข้มข้นที่เลือกศึกษาคือ 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 และ 0.1 โมลต่อลิตร ตามลำดับ

3.3.4.3 ความเข้มข้นของสารละลายอโรฟีแนนโทรลีน

ทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายอโรฟีแนนโทรลีน ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยความเข้มข้นที่เลือกศึกษาคือ 0.01, 0.05 และ 0.1 โมลต่อลิตร ตามลำดับ

3.3.4.4 ปริมาตรของสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าสู่ระบบ (Injection volume)

ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาตร injection volume ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยปริมาตรที่เลือกศึกษาคือ 100, 300, 400 และ 500 ไมโครลิตร ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.4.5 อัตราการไหล (Flow Rate)

ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของสารละลาย ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยอัตราการไหลที่เลือกศึกษาคือ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ

3.3.4.6 ความยาวมิกซิงคอยด์ตัวที่ 1 (Mixing Coil 1: MC1)

ทำการศึกษาอิทธิพลของความยาว MC1 ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยความยาวที่เลือกศึกษาคือ 0 และ 50 เซนติเมตร ตามลำดับ

3.3.4.7 ความยาวมิกซิงคอยด์ตัวที่ 2 และ 3 (MC2, MC3)

ทำการศึกษาอิทธิพลของความยาว MC2 และ MC3 ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยความยาวที่เลือกศึกษาเป็นดังตารางด้านล่างนี้

สภาวะการทดลองที่	ความยาว MC2 (เซนติเมตร)	ความยาว MC3 (เซนติเมตร)
1	50	50
2	100	100
3	200	200

3.3.5 การสร้างกราฟมาตรฐานที่ได้จากสภาวะที่เหมาะสม

เมื่อได้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัยระบบโพลีอินเจกชันแล้ว จึงได้ทำการสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดร-ควิโนน โดยสารละลายรีเอเจนต์ทั้งหมดจะถูกปั๊มเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที ได้แก่ สารละลายบัฟเฟอร์ พีเอช 3.6 ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร สารละลายเหล็ก (III) และสารละลายอโซพีแนนโทโรลีน ความเข้มข้น 0.005 และ 0.05 โมลต่อลิตร ตามลำดับ ในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.05 โมลต่อลิตร หลังจากนั้นฉีดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 5, 10, 50, 100 และ 250 ไมโครโมลต่อลิตร เข้าสู่ระบบด้วย Injection valve ปริมาตร 300 ไมโครลิตร โดยสารละลายทั้งหมดจะเคลื่อนที่เข้าสู่มิกซิงคอยด์ 2 ตัว ความยาวตัวละ 100 เซนติเมตร ใช้เวลาเคลื่อนที่เข้าสู่ดีเทคเตอร์ 1 นาที 30 วินาที และทำการฉีดสารละลายมาตรฐานความเข้มข้นถัดไปที่นาทีที่ 2

3.3.6 ประเมินคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์

3.3.6.1 ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการหาความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ ทำได้โดยการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 50 ไมโครโมลต่อลิตร ลงไป จากนั้นคำนวณหาความเข้มข้นของตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐาน และคำนวณหาร้อยละของการคืนกลับ ตามสูตรดังนี้

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{Spiked sample} - \text{Sample}}{\text{Standard}}$$

เมื่อ Spiked sample คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐาน
 Sample คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง
 Standard คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมลงไป

3.3.6.2 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์

ในการหาความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ จะพิจารณาจากค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) โดยทำการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 5, 10, 50, 100, 250 ไมโครโมลต่อลิตร ซ้ำ 3 ครั้ง จากนั้นหาค่า %RSD ตามสูตรดังนี้

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

เมื่อ SD คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
 \bar{X} คือ ค่าเฉลี่ย

3.3.6.3 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)

ในส่วนนี้เป็นการหาขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวิธี คำนวณได้ตามสูตรด้านล่างนี้

$$LOD = y_B + 3S_B$$

$$LOQ = y_B + 10S_B$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ	y_B	คือ	จุดตัดแกน y
S_B	คือ		$\sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$
y_i	คือ		ค่าสัญญาณจริงที่อ่านได้จากเครื่องมือ
\hat{y}_i	คือ		ค่าสัญญาณที่ได้จากการแทนค่า x ลงในสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน
n	คือ		จำนวนข้อมูล

3.3.7 ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC)

ทำการตรวจวัดปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีมที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.6 และเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธี FIA ที่พัฒนาขึ้นกับวิธี HPLC [26] ด้วยวิธีการทางสถิติ t - test ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 โดยใช้สภาวะการทดลองสำหรับวิธี HPLC ดังต่อไปนี้

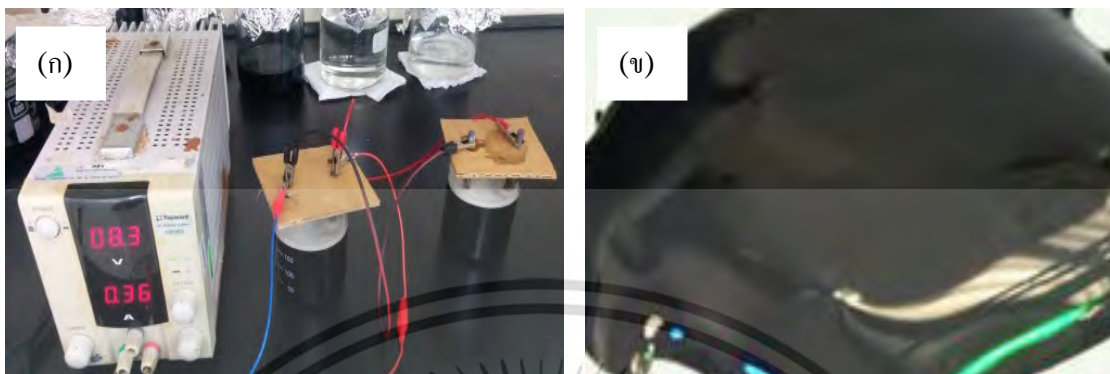
คอลัมน์	:	HiQ Sil C18 HS Column (4.6×150 mm.; 100Å pore size; 5 µm particle) size
เฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase)	:	น้ำ + เมทานอล (80 : 20, v/v)
อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่	:	1 มิลลิลิตรต่อนาที
ปริมาตรที่ฉีดเข้าสู่ระบบ	:	10 ไมโครลิตร
ความยาวคลื่นที่ตรวจวัด	:	289 นาโนเมตร
ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน	:	55, 110, 165, 220, 275 ไมโครโมลต่อลิตร
ไฮโดรควิโนนที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน		

3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน

3.4.1 การเตรียมหมึกกราฟีนนำไฟฟ้า

การเตรียมหมึกกราฟีนนำไฟฟ้า สามารถทำได้โดยการใช้แท่งคาร์บอนจำนวนสองแท่งจุ่มลงในสารละลาย poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrene-sulfonate) (PSS) ซึ่งเป็นสารละลายที่เป็นตัวนำไฟฟ้า และทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.3 (ก) ซึ่งจะทำให้เกิดสารประกอบกราฟีนอิสระ (free graphene) อยู่ในรูปแบบคล้ายฝุ่นผงในสารละลาย PSS เมื่อนำมาผสมกับคาร์บอนเฟลสจะได้หมึกนำไฟฟ้ากราฟีนเฟลสดังรูปที่ 3.3 (ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



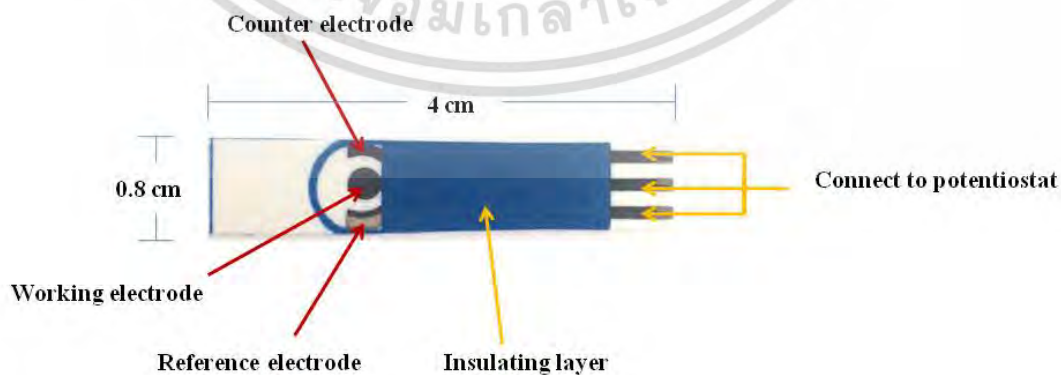
รูปที่ 3.3 (ก) ชุดอุปกรณ์ในการสร้างกราฟีนอิสระจากแท่งคาร์บอน และ (ข) หมึกนำไฟฟ้ากราฟีนเพลส

3.4.2 การสร้างขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน

ขั้วไฟฟ้ากราฟีนที่สร้างขึ้นมีขนาด 0.8×4.0 เซนติเมตร โดยแบบลายสกรีนประกอบด้วยกันทั้งหมด 4 ชั้น เรียงลำดับจากชั้นล่างสุด คือ

- 1) ชั้นของแถบการนำไฟฟ้า (Conducting track)
- 2) ชั้นของขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วย (โดยหมึกที่ใช้เตรียมตามหัวข้อ 3.4.1)
- 3) ชั้นของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Ag/AgCl)
- 4) ชั้นของฉนวนไฟฟ้า (Insulator layer)

แบบลายสกรีนที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยครั้งนี้แสดงดังรูปที่ 3.4



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.4 แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน

3.4.3 การวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนด้วยขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดไฮโดรควิโนนแบบหยดเดียว (single drop analysis) ทำได้โดยการหยดสารละลายไฮโดรควิโนนปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากราไฟนแบบพิมพ์สกรีน ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และบันทึกไซคลิกโวลแทมโมแกรม โดยควบคุมสภาวะของเครื่องโพเทนชิโอสแตตตั้งรายละเอียดด้านล่าง

ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (start potential ; (V))	- 0.800
ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (upper vertex potential ; (V))	+ 0.600
ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (lower vertex potential ; (V))	- 0.800
ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (stop potential ; (V))	- 0.800
จำนวนรอบของการสแกน (number of stop crossing ; (รอบ))	2
จังหวะศักย์ไฟฟ้า (step potential ; (V))	0.0200
อัตราการสแกน (scan rate ; (V/s))	0.1000

บทที่ 4

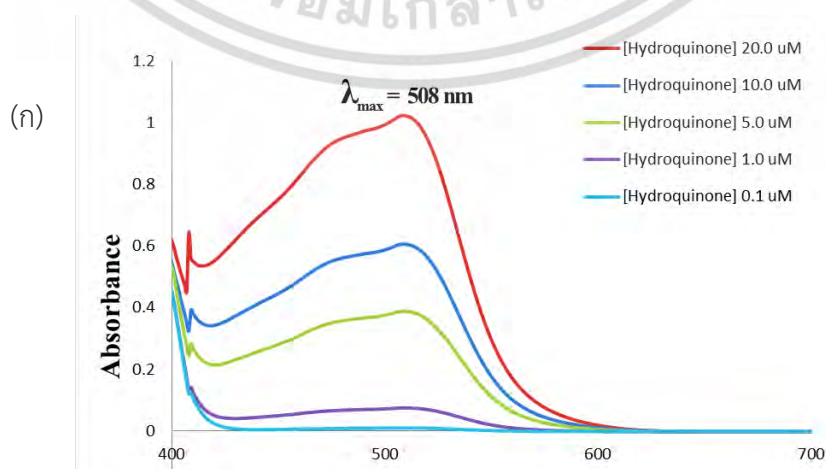
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบโพลอินเจคชัน (Flow Injection Analysis : FIA) ร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมทรี และการพัฒนาข้อไฟฟ้ากราฟิสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยในบทนี้จะกล่าวถึงผล และอภิปรายผลการศึกษาปฏิกิริยาการตรวจวัด การหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม การประเมินคุณลักษณะต่างๆ ของวิธี และการนำระบบที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง รวมถึงการตรวจสอบความถูกต้องของระบบที่พัฒนาขึ้นด้วย

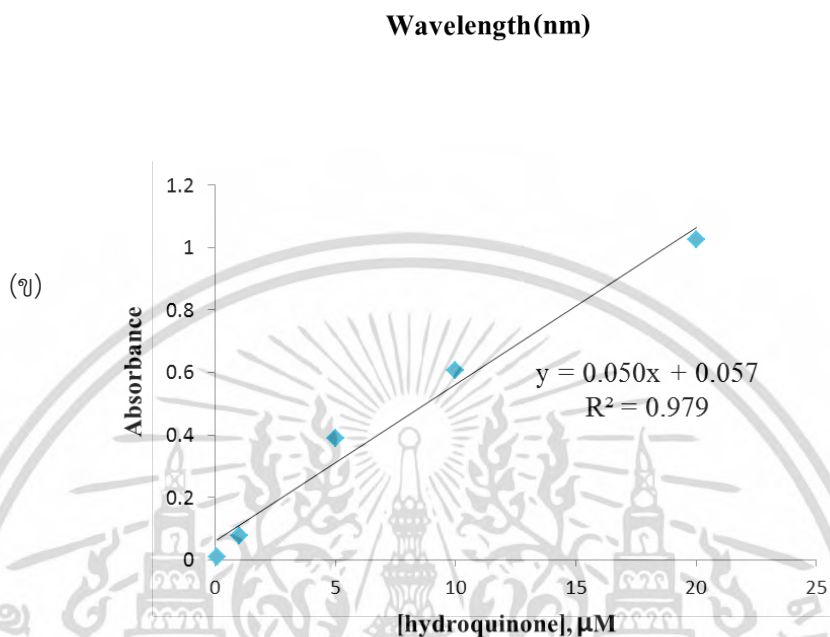
4.1 ผลการศึกษาความเป็นไปได้ ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัยการทำปฏิกิริยารีดักชันของเหล็ก ด้วยการวิเคราะห์แบบ batch

งานวิจัยนี้พัฒนาระบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมทรีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยอาศัยปฏิกิริยาการรีดิวซ์ Fe(III) ให้เป็น Fe(II) และติดตามปริมาณ Fe(II) ที่เกิดขึ้นโดยการทำปฏิกิริยากับ *o*-phenanthroline เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีแดงของ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ตามงานวิจัยของ R. Belcher และ W. Stephen [7] (รูปที่ 1.1)

การศึกษความเป็นไปได้ในการใช้ปฏิกิริยารีดักชันของเหล็ก ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน ด้วยการวิเคราะห์แบบ batch [59] ได้ศึกษาโดยใช้สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนในช่วงความเข้มข้น 0.1 – 20 ไมโครโมลต่อลิตร จากสเปกตรัมที่ได้พบว่า สารเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ที่เกิดขึ้น ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นแสง 508 นาโนเมตร (รูปที่ 4.1 (ก)) และเมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงที่ 508 นาโนเมตร มาสร้างกราฟกับความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ข) พบว่าให้กราฟเส้นตรงที่มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสนใจ (R^2) เท่ากับ 0.979 จึงสามารถสรุปได้ว่า มีความเป็นไปได้ที่จะใช้ปฏิกิริยารีดักชันของเหล็กในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 508 นาโนเมตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 แสดง (ก) สเปกตรัมของสารเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ และ (ข) กราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนนในช่วงความเข้มข้น 0.1 – 20.0 ไมโครโมลต่อลิตร ด้วยวิธีแบบ batch

4.2 ผลการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์

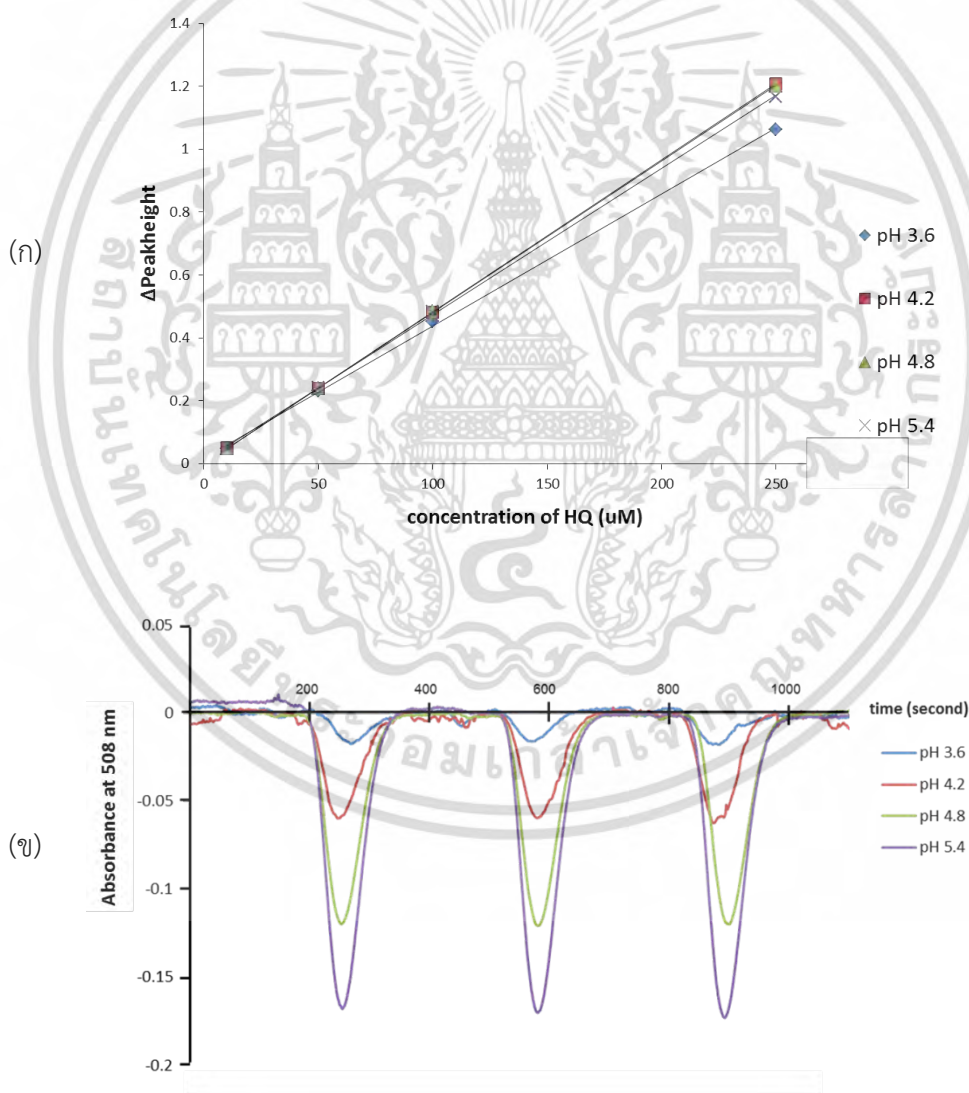
เมื่อพบว่าปฏิกิริยารีดิวซ์ $\text{Fe}(\text{III})$ ให้เป็น $\text{Fe}(\text{II})$ ด้วยไฮโดรควิโนน มีความเป็นไปได้ที่จะใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน จึงได้ทำการออกแบบระบบ FIA โดยระบบที่ออกแบบเบื้องต้นแสดงดังรูปที่ 3.2

การศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน ใช้ระบบ FIA เบื้องต้นที่พัฒนาขึ้น (รูปที่ 3.2) ในการศึกษา และมีลำดับขั้นตอนการวิเคราะห์เช่นเดียวกับหัวข้อ 3.3.3 การเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองจะพิจารณาจากความไวในการวิเคราะห์ และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) รวมทั้งความเที่ยงในการวิเคราะห์ โดยทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลกระทบต่อการวิเคราะห์ ทั้งปัจจัยทางกายภาพและทางเคมี โดยจะศึกษาอิทธิพลคราวละปัจจัย (uni-variable optimization) ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 พีเอชของอะซิเตตบัฟเฟอร์

จากการศึกษาวิจัยก่อนหน้านี้ [60 – 62] ทำให้ทราบว่าทั้งปฏิกิริยารีดักชันของเหล็กโดยไฮโดรควิโนน และปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง Fe(II) กับ *o*-phenanthroline เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดีใน ตัวกลางที่มีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน ซึ่งโดยปกติแล้วจะทำการทดลองที่พีเอชในช่วง 3 – 4 และใช้อะซิเตตบัฟเฟอร์ ในการควบคุมพีเอช เพราะในตัวกลางที่มีความเป็นกรดสูง H^+ จะแย่งชิงกับ Fe^{2+} เข้าทำปฏิกิริยากับออร์โธฟีแนนทรอลีนได้ ดังนั้นจึงทำการศึกษาพีเอชของอะซิเตตบัฟเฟอร์ที่ส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยพีเอชที่เลือกศึกษาคือ 3.6, 4.2, 4.8 และ 5.4 ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.2 (ก) พบว่าพีเอชของอะซิเตตบัฟเฟอร์ทั้งหมดให้ความไวในการวิเคราะห์ และสัมประสิทธิ์การตัดสินใจไม่แตกต่างกัน



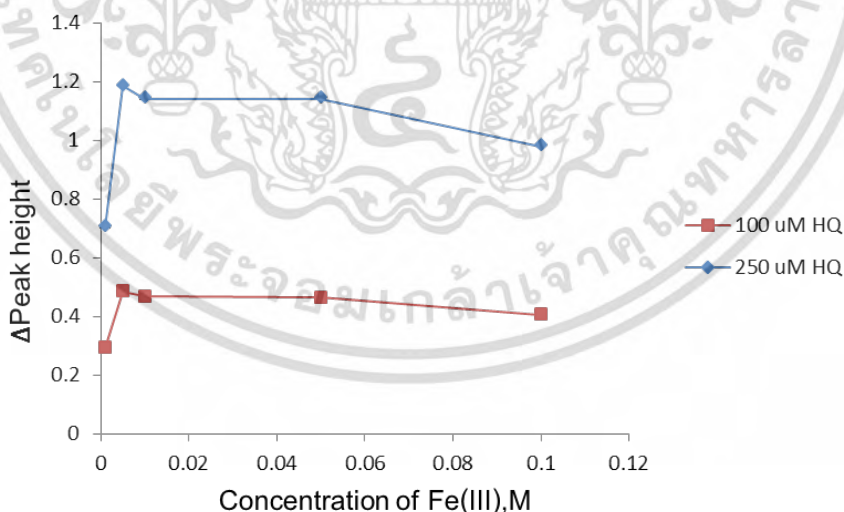
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.2 แสดง (ก) กราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนนช่วงความเข้มข้น 10 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร (ข) สัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายแบลงค์ (3 ซ้ำ) เมื่อใช้บัฟเฟอร์พีเอชต่างๆ เป็นสารละลายตัวพา

อย่างไรก็ตาม ในการทดลองพบว่า เมื่อพีเอชของสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์เพิ่มขึ้น สัญญาณของสารละลายแบลงค์ก็ติดลบมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ข) ทั้งนี้เกิดจากผลกระทบของปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Schlieren effect ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อแสงเดินทางผ่านตัวกลางที่มีค่าดัชนีหักเหแสงต่างกัน ซึ่งพบว่าเมื่อพีเอชของสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์เพิ่มขึ้น สัญญาณ Schlieren effect ก็สูงขึ้น เนื่องจากสารละลายบัฟเฟอร์ที่พีเอชสูงขึ้น จะมีความเข้มข้นของเกลือมากขึ้น ดังนั้นเมื่ออินเจคทอนโซนของสารละลายแบลงค์ซึ่งใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย จึงมีความแตกต่างระหว่างค่าดัชนีหักเหแสงของสารละลายบัฟเฟอร์กับสารละลายแบลงค์มาก ทำให้เกิดสัญญาณ Schlieren effect ได้สูง ดังนั้นจึงเลือกใช้บัฟเฟอร์พีเอช 3.6 เพื่อการศึกษาในหัวข้ออื่นๆ ต่อไป เพราะเกิดสัญญาณ Schlieren effect น้อยที่สุด

4.2.2 ความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก (III)

ทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก (III) ที่ส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยความเข้มข้นที่เลือกศึกษาคือ 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 และ 0.1 โมลต่อลิตร ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.3

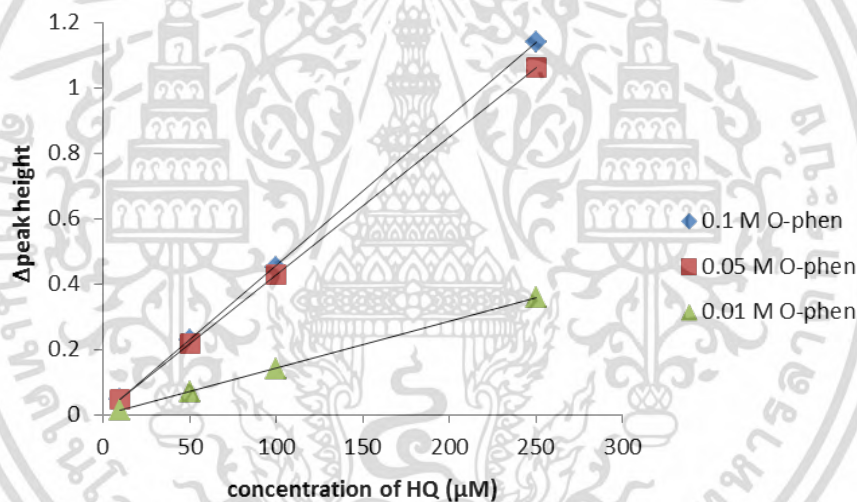


รูปที่ 4.3 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 100 และ 250 ไมโครโมลต่อลิตร กับสารละลายเหล็ก (III) ความเข้มข้นต่างๆ

จากการศึกษาพบว่า ที่ความเข้มข้นของเหล็ก (III) 0.001 โมลต่อลิตร ให้ความไวในการวิเคราะห์ต่ำที่สุด เพราะเมื่อความเข้มข้นของรีเอเจนต์ต่ำจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง จึงทำให้ความไวในการวิเคราะห์ต่ำ ในขณะที่ความเข้มข้นของเหล็ก (III) 0.005, 0.01 และ 0.05 โมลต่อลิตร ให้ความไวในการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกัน และพบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเหล็กสูงขึ้น (0.1 โมลต่อลิตร) จะทำให้เกิด Schlieren effect มากขึ้น ส่งผลให้ความไวในการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนต่ำที่สุด ดังนั้นเพื่อให้ได้ความไวของการวิเคราะห์ที่ดี และเกิดผลกระทบจาก Schlieren effect น้อยที่สุด จึงเลือกใช้สารละลายเหล็ก (III) เข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร เพื่อการศึกษาในหัวข้ออื่นๆต่อไป

4.2.3 ความเข้มข้นของสารละลายอโรฟีแนนโทรลีน

ทำการศึกษาคความเข้มข้นของสารละลายอโรฟีแนนโทรลีนที่ส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยความเข้มข้นที่เลือกศึกษาคือ 0.01, 0.05 และ 0.1 โมลต่อลิตร ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.4

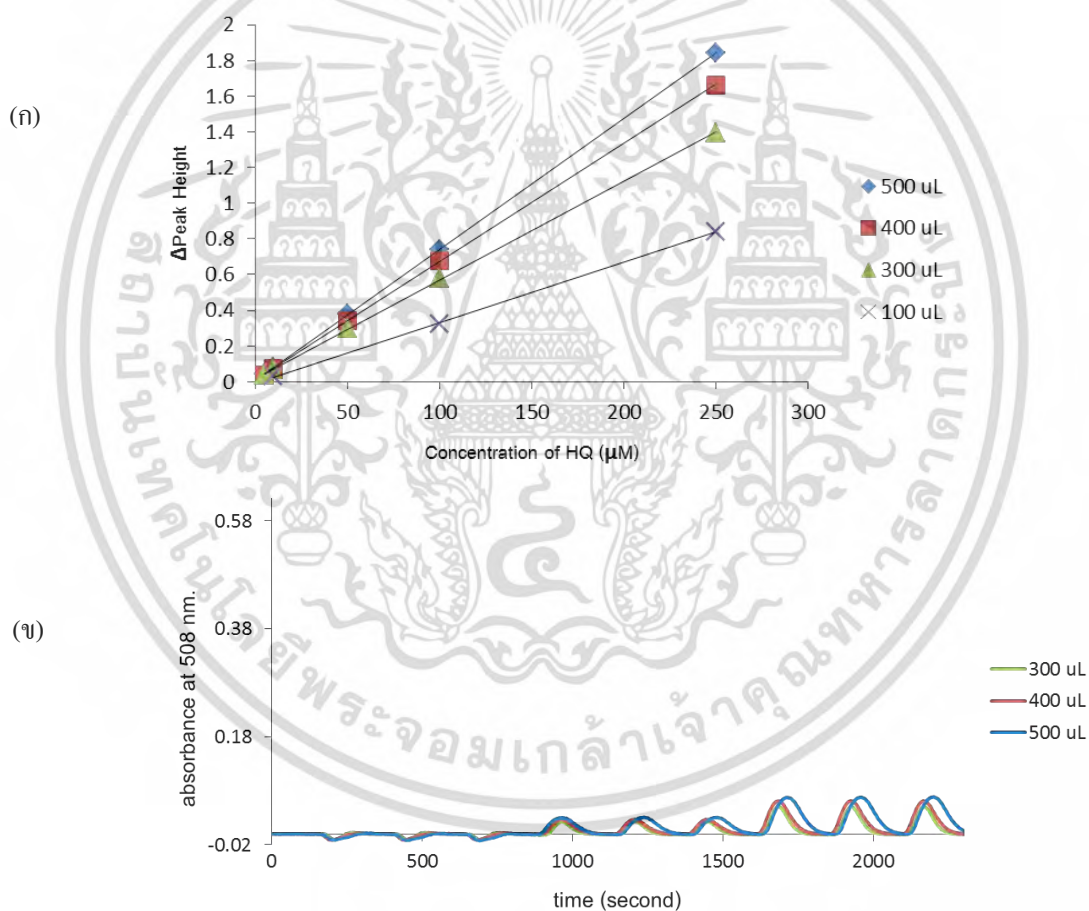


รูปที่ 4.4 แสดงกราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนน ช่วงความเข้มข้น 10 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร เมื่อใช้สารละลายอโรฟีแนนโทรลีนความเข้มข้นต่างๆ

จากการศึกษาพบว่า ที่ความเข้มข้นอโรฟีแนนโทรลีน 0.01 โมลต่อลิตร ให้ความไวในการวิเคราะห์ต่ำที่สุด เพราะเมื่อความเข้มข้นของรีเอเจนต์ต่ำจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง จึงให้ความไวในการวิเคราะห์ต่ำที่สุด แต่ที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.1 โมลต่อลิตร ให้ความไวในการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกัน จึงเลือกใช้สารละลายอโรฟีแนนโทรลีนเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร เพื่อการศึกษาในหัวข้ออื่นๆต่อไป เพราะใช้สารเคมีดังกล่าวปริมาณน้อยกว่า

4.2.4 ผลการศึกษาอิทธิพลปริมาณของสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าสู่ระบบ (Injection volume)

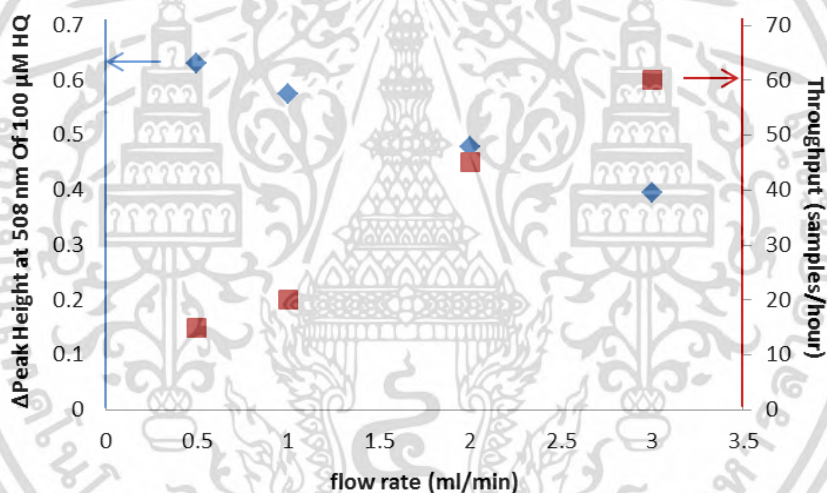
ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของสารตัวอย่าง ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยปริมาตรที่เลือกศึกษาคือ 100, 300, 400 และ 500 ไมโครลิตร ตามลำดับ ผลแสดงดังรูปที่ 4.5 (ก) จะเห็นว่า การฉีดสารเข้าสู่ระบบด้วยปริมาตร 500 ไมโครลิตร ให้ความชันของกราฟมาตรฐานหรือความไวในการวิเคราะห์ที่สูงที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาความสูงพีคของการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้นต่ำๆ (5 และ 10 ไมโครโมลต่อลิตร) จะพบว่าทั้งปริมาตร 300, 400 และ 500 ไมโครลิตรให้ความสูงของพีคใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ข) นั่นหมายความว่า ปริมาตรสารตัวอย่างทั้ง 3 ปริมาตร ส่งผลต่อค่า LOD ไม่แตกต่างกัน และยังให้ช่วงความเป็นเส้นในการตรวจวัดช่วงเดิม ดังนั้นจึงเลือกฉีดสารเข้าสู่ระบบ 300 ไมโครลิตร เพื่อการศึกษาในหัวข้ออื่นๆ ต่อไป เพราะใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อยกว่า และใช้เวลาในการวิเคราะห์ต่อหนึ่งตัวอย่างน้อยกว่า



รูปที่ 4.5 แสดง (ก) กราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนน ช่วงความเข้มข้น 5 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร (ข) สัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 0, 5 และ 10 ไมโครโมลต่อลิตร เมื่อฉีดตัวอย่างเข้าสู่ระบบที่ปริมาตรต่างๆ

4.2.5 ผลการศึกษาอิทธิพลอัตราการไหล (Flow Rate)

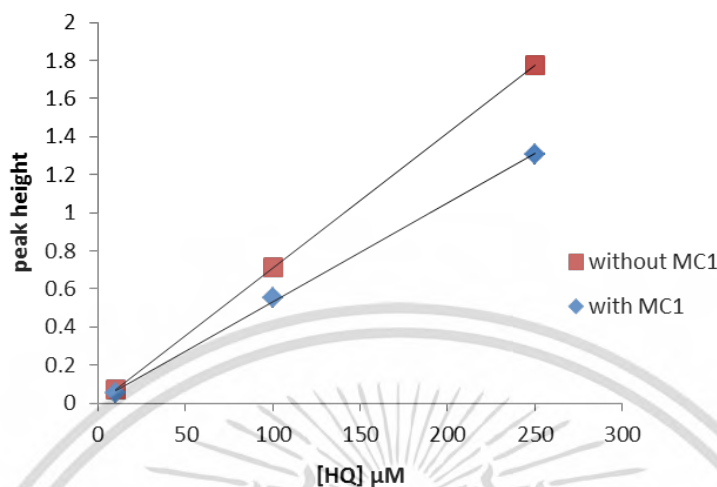
ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของสารละลาย ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยอัตราการไหลที่เลือกศึกษาคือ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ ผลแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อใช้อัตราการไหลช้าๆ จะให้ความไวในการวิเคราะห์สูงกว่า เนื่องจากสารมีเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในท่อานานขึ้น แต่เมื่อพิจารณาปริมาณตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้ต่อชั่วโมง (throughput) ร่วมด้วย การใช้อัตราการไหลช้าๆ จะทำให้ได้ throughput ต่ำ ดังนั้นจึงเลือกอัตราการไหล 2.0 มิลลิลิตรต่อนาที เพราะให้ความไวในการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกับการใช้อัตราการไหลที่ 0.5 และ 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที แต่ให้ throughput มากกว่าการใช้อัตราการไหลที่ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ถึง 3 เท่า



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูงพีคของสารมาตรฐานไฮโดรควิโนน 100 ไมโครโมลต่อลิตร และอัตราการวิเคราะห์ เมื่อผลึกสารด้วยอัตราการไหลต่างๆ

4.2.6 ผลการศึกษาอิทธิพลความยาวมิกซิงคอยด์ตัวที่ 1 (MC1)

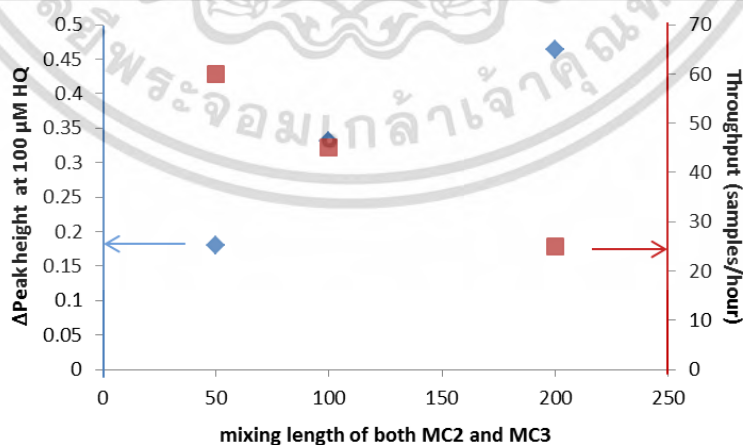
จากระบบในรูปที่ 3.2 ทำการศึกษาอิทธิพลของความยาว MC1 ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อไม่มี MC1 ผสมสารตัวอย่างและบัฟเฟอร์ ทำให้ได้ความชันของกราฟหรือความไวในการวิเคราะห์ดีกว่า เนื่องจากการใส่ MC1 เข้าไปในระบบจะทำให้สารตัวอย่างถูกเจือจาง ส่งผลให้สัญญาณที่ได้ลดต่ำลง ดังนั้นจึงเลือกไม่ใช้มิกซิงคอยด์ในการผสมสารตัวอย่างและบัฟเฟอร์ เพื่อการศึกษาในหัวข้ออื่นๆ ต่อไป



รูปที่ 4.7 แสดงกราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนน ช่วงความเข้มข้น 10 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร เมื่อใช้ MC1 ที่ความยาว 0 และ 50 เซนติเมตร

4.2.7 ผลการศึกษาอิทธิพลความยาวมิกซิงคอยด์ตัวที่ 2 และ 3 (MC2, MC3)

ทำการศึกษาอิทธิพลของความยาว MC2 และ MC3 ซึ่งส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ โดยความยาว MC2/MC3 ที่เลือกศึกษาคือ 50/50, 100/100 และ 200/200 เซนติเมตร ตามลำดับ ผลแสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าความยาวมิกซิงคอยด์ 200/200 ให้ความไวในการวิเคราะห์สูงที่สุด เนื่องจากสารมีเวลานานที่สุดในการทำปฏิกิริยากัน แต่ทำให้ใช้เวลาในการวิเคราะห์ต่อ 1 ตัวอย่างนานเช่นเดียวกัน ดังนั้นจึงเลือกความยาวมิกซิงคอยด์ 100/100 เพราะให้ throughput สูงกว่า 200/200 และให้ความไวในการวิเคราะห์อยู่ในช่วงที่น่าพอใจ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูงพีคของสารมาตรฐานไฮโดรควิโนน 100 ไมโครโมลต่อลิตร และอัตราการวิเคราะห์ เมื่อใช้ MC2 และ MC3 ที่ความยาวต่างๆ

จากที่ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดดังกล่าวมาแล้วข้างต้น ทำให้ได้ระบบ FIA ที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนดังแสดงในรูปที่ 3.1 และสามารถสรุปผลการศึกษาดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สรุปผลการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัยระบบโพลอินเจกชันที่พัฒนาขึ้น

ปัจจัยที่ศึกษา	ช่วงที่ศึกษา	ค่าที่เลือก
พีเอชของบัฟเฟอร์	3.6 – 5.4	3.6
ความเข้มข้นของเหล็ก (III)	0.001 – 0.1 โมลต่อลิตร	0.005 โมลต่อลิตร
ความเข้มข้นของ	0.01 – 0.1 โมลต่อลิตร	0.05 โมลต่อลิตร
ออร์โทฟิแนทโรลีน		
ปริมาตรของ injection volume	100 - 500 ไมโครลิตร	300 ไมโครลิตร
อัตราการไหล	0.5 – 3 มิลลิลิตรต่อนาที	2 มิลลิลิตรต่อนาที
ความยาวมิกซิงคอยด์ MC1	0, 50 เซนติเมตร	0 เซนติเมตร
ความยาวมิกซิงคอยด์ MC2	50 – 200 เซนติเมตร	100 เซนติเมตร
ความยาวมิกซิงคอยด์ MC3	50 – 200 เซนติเมตร	100 เซนติเมตร

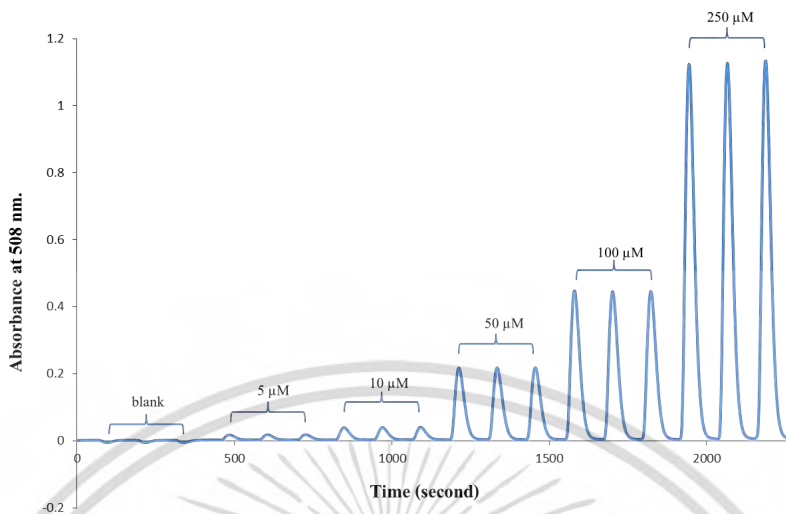
4.3 กราฟมาตรฐานที่ได้จากสภาวะการทดลองที่เหมาะสม

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัยระบบโพลอินเจกชันที่พัฒนาขึ้นแล้ว จึงได้ทำการสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน โดยตัวอย่างของลักษณะสัญญาณและกราฟมาตรฐาน แสดงในรูปที่ 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ

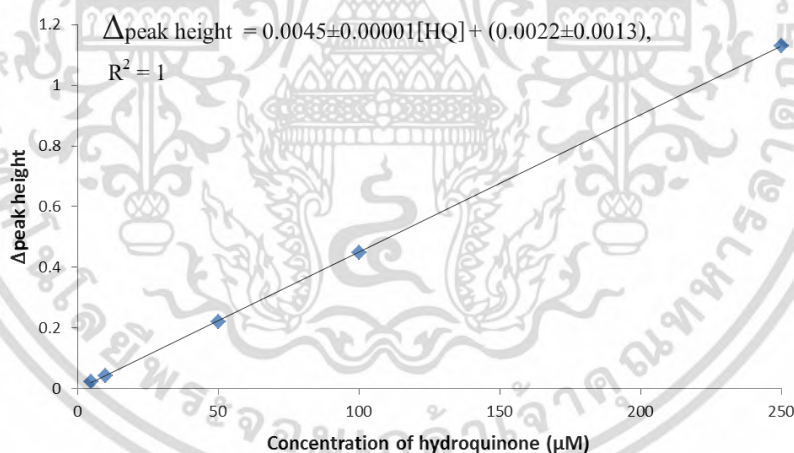
จากการศึกษาพบว่าระบบ FIA ที่ได้พัฒนาขึ้นให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในช่วงความเข้มข้น 5 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร โดยมีสมการเส้นตรงเป็น

$$\text{ความสูงของพีค} = 0.0045 \pm 0.00001 [\text{ไฮโดรควิโนน}] - (0.0022 \pm 0.0013), R^2 = 1$$

และมีอัตราการวิเคราะห์ 45 ตัวอย่างต่อชั่วโมง



รูปที่ 4.9 แสดงตัวอย่างสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 0 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร ด้วยระบบโฟลนเจคชันที่พัฒนาขึ้น



รูปที่ 4.10 กราฟมาตรฐานของสารละลายไฮโดรควิโนนช่วงความเข้มข้น 5 – 250 ไมโครโมลต่อลิตร

4.4 ประเมินคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์

4.4.1 ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการหาความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ ทำได้โดยการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 50 ไมโครโมลต่อลิตร ลงไป จากนั้นคำนวณหาความเข้มข้นของตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐาน และคำนวณหาร้อยละของการคืนกลับ (% Recovery) ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการคำนวณหาร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่ง

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน (ไมโครโมลต่อลิตร)			ร้อยละของ การวิเคราะห์ คืนกลับ
	แรกเริ่ม	ที่เติมลงไป	ที่ตรวจพบ	
A	n.d.	50.0	49.9 ± 0.003	99.9
B	n.d.	50.0	52.3 ± 0.002	104.6
C	n.d.	50.0	53.7 ± 0.001	107.4
D	n.d.	50.0	55.9 ± 0.006	111.8
E	n.d.	50.0	54.2 ± 0.008	108.3
F*	96.1 ± 0.003	50.0	148.4 ± 0.02	104.6

n.d. คือ not detectable

* หลังจากเตรียมตัวอย่างในหัวข้อ 3.2.6 มีการเจือจางตัวอย่าง F ลง 18 เท่า ก่อนนำมาทำการวิเคราะห์

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่งมีร้อยละค่าคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 99.9 – 111.8 นั่นคือ วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ ไม่ถูกรบกวนจากองค์ประกอบภายในตัวอย่าง จึงถือได้ว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีความแม่นยำสูง

4.4.2 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์

ในการหาความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ จะพิจารณาจากค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) โดยทำการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 5, 10, 50, 100, 250 ไมโครโมลต่อลิตร ซ้ำ 3 ครั้ง ผลแสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่า ค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าน้อยกว่า 1.15 ซึ่งน้อยกว่าร้อยละ 5 ดังนั้นจึงถือได้ว่าวิธีนี้มีความเที่ยงที่สูง

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าเฉลี่ย ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เมื่อวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 5, 10, 50, 100, 250 ไมโครโมลต่อลิตร ซ้ำ 3 ครั้ง ด้วยระบบ FIA ที่พัฒนาขึ้น

ความเข้มข้นไฮโดรควิโนน (ไมโครโมลต่อลิตร)	Δ Peak Height	ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
5	0.0226			
	0.0225	0.0226	0.0001	0.25
	0.0226			
10	0.0431			
	0.0436	0.0436	0.0005	1.15
	0.0441			
50	0.2210			
	0.2211	0.2211	0.0001	0.07
	0.2213			
100	0.4505			
	0.4488	0.4494	0.001	0.21
	0.4489			
250	1.1261			
	1.1284	1.1290	0.003	0.29
	1.1326			

4.4.3 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)

ในส่วนนี้เป็นการหาขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวิธี คำนวณได้ตามสูตรด้านล่างนี้

$$\text{LOD} = y_B + 3S_B$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$LOQ = y_B + 10S_B$$

เมื่อแทนค่าที่วิเคราะห์ได้ลงในสมการข้างต้น และนำค่าที่ได้ไปแทนในสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน จึงทำให้ได้ค่า LOD และ LOQ ของวิธีเท่ากับ 2.71 และ 9.02 ไมโครโมลต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งถือว่ามีความไวในการวิเคราะห์สูง จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำวิธีที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ตรวจวัดไฮโดรควิโนนในตัวอย่างหลายประเภท ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำไปประยุกต์ในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่ง

จากคุณลักษณะของวิธีวิเคราะห์ดังกล่าวมาแล้วข้างต้น สามารถสรุปผลการศึกษาได้ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สรุปคุณลักษณะของวิธีวิเคราะห์ในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนโดยอาศัยระบบการไหล FIA ที่พัฒนาขึ้น

คุณลักษณะเด่น	ค่าที่ได้
ช่วงความเป็นเส้นตรง (ไมโครโมลต่อลิตร)	5 – 250
สมการเชิงเส้นตรง	$\Delta\text{peak height} = 0.0045 \pm 0.00001[\text{HQ}] - (0.0022 \pm 0.0013)$
สัมประสิทธิ์การตัดสิ้นใจ (R^2)	1
% recovery	99.9 – 111.8
% RSD (n = 3)	< 1.15
LOD (ไมโครโมลต่อลิตร)	2.71
LOQ (ไมโครโมลต่อลิตร)	9.02
อัตราการวิเคราะห์ (ตัวอย่างต่อชั่วโมง)	45

4.5 ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC)

งานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่งทั้งหมด 6 ตัวอย่าง โดยตัวอย่าง A ถึง E เป็นตัวอย่างที่มีขายในท้องตลาดทั่วไป ส่วนตัวอย่าง F สั่งซื้อทางอินเทอร์เน็ต หลังจากเตรียมตัวอย่างในหัวข้อ 3.2.6 สามารถนำตัวอย่าง A ถึง E ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี HPLC [26] และวิธี FIA ที่พัฒนาขึ้นได้โดยตรง ในขณะที่ตัวอย่าง F ต้องทำการเจือจางลง 18 เท่า ก่อนนำไปทำการวิเคราะห์ เพื่อให้ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนนในตัวอย่างอยู่ในช่วงการวิเคราะห์โดยกราฟมาตรฐาน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากทั้งสองวิธีแสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่งโดยวิธี FIA ที่พัฒนาขึ้นและวิธี HPLC

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน (ไมโครโมลต่อลิตร)	
	งานวิจัยนี้	วิธี HPLC
A	n.d.	n.d.
B	n.d.	n.d.
C	n.d.	n.d.
D	n.d.	n.d.
E	n.d.	n.d.
F	93.38±0.53	95.08±0.28

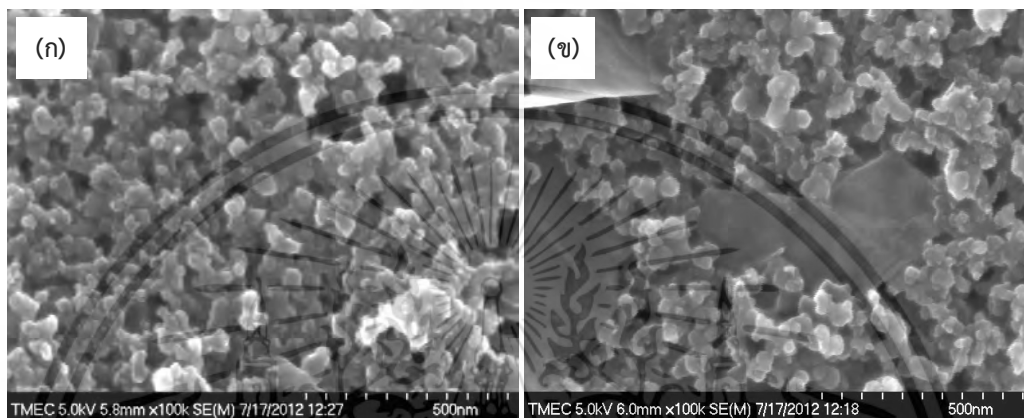
จากผลการวิเคราะห์ ไม่พบการปนเปื้อนของไฮโดรควิโนนในตัวอย่าง A ถึง E ในขณะที่ตัวอย่าง F พบการปนเปื้อนของไฮโดรควิโนนค่อนข้างสูง เมื่อคำนวณย้อนกลับพบว่า ตัวอย่าง F มีปริมาณไฮโดรควิโนนอยู่ประมาณ 19.8 มิลลิกรัมต่อตัวอย่าง 1 กรัม และเมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธี FIA ที่พัฒนาขึ้นกับวิธี HPLC ด้วยวิธีการทางสถิติ t-test พบว่า ผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างที่ได้จากทั้ง 2 วิธี ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($t_{\text{stat}} = 0.01 < t_{\text{critical}} = 1.81$) จึงสามารถสรุปได้ว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้มีความแม่นยำสูง มีประสิทธิภาพการวิเคราะห์ที่เทียบเท่ากับวิธี HPLC และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางได้

งานวิจัยนี้ได้ขยายขอบเขตงานวิจัย โดยพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน และอาศัยการวิเคราะห์แบบหยดเดียว (single drop analysis) ในบทนี้จึงกล่าวถึงการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า การประเมินคุณลักษณะต่างๆ ของวิธี และการนำวิธีที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง

4.6 ผลการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope ; SEM)

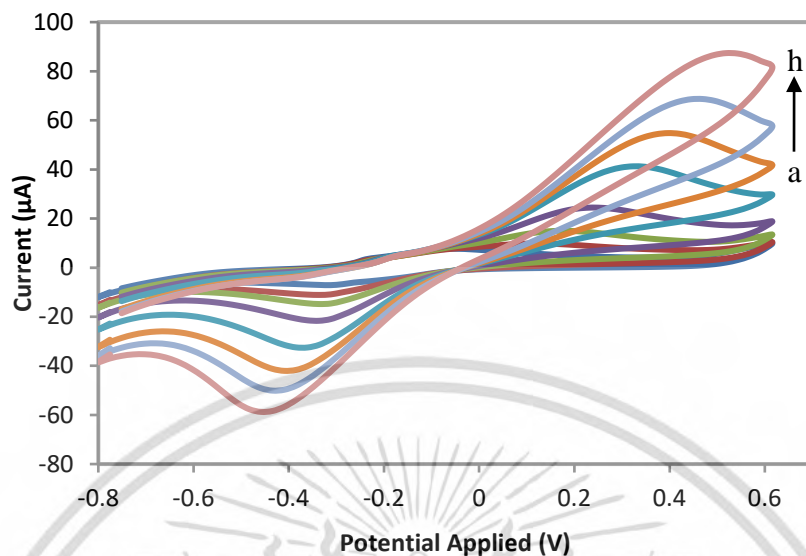
ผลการศึกษาพื้นฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างหมึกกราฟีนที่เตรียมขึ้น ในรูปแบบสามมิติด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูปที่ 4.11 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบระหว่างหมึกคาร์บอนที่ไม่มีกราฟีนและมีกราฟีน พบว่าที่รูป 4.11 (ก) จะมีการกระจายตัวของคาร์บอนอยู่บริเวณขั้วไฟฟ้า ส่วนรูปที่ 4.11 (ข) จะ

เห็นได้ว่าจะมีการกระจายของ กราฟีนซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ (nanosheets) ผสมอยู่กับคาร์บอนที่บริเวณ ขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าดีขึ้น เนื่องจากกราฟีนมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี และช่วยทำให้การส่งผ่านของอิเล็กตรอนได้ดีขึ้นบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า



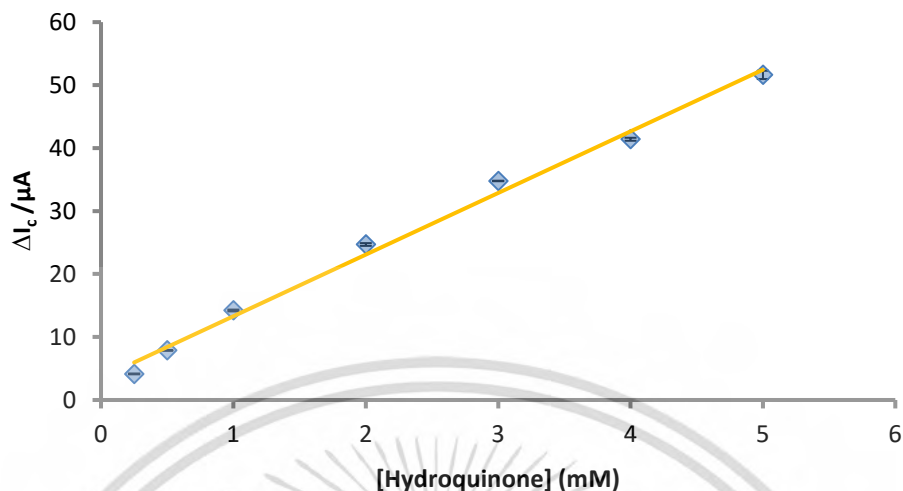
รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจาก SEM ของ (ก) ขั้วไฟฟ้าพิมพ์คาร์บอน และ (ข) ขั้วไฟฟ้าพิมพ์กราฟีน

จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 0 ถึง 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ใน สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่พีเอช 7.0 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน ทำการวิเคราะห์แบบหยดเดียว (single drop analysis) โดยการหดย สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะได้ ไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.12 พบว่า กระแสแคโทดิกและแอโนดิกแปรผันตามความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน



รูปที่ 4.12 รูปแสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น (จาก a ถึง h): 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, และ 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้ขั้วไฟฟ้า กราฟีนแบบพิมพ์สกรีน และใช้การวิเคราะห์แบบหดยเดียว

เมื่อนำผลต่างของกระแสแคโทดิกที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน (ΔI_c) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนมาพลอตกราฟมาตรฐาน พบว่า กราฟมาตรฐานของกระแสแคโทดิกให้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานและความเป็นเส้นตรงดีกว่าการพลอตกราฟด้วยกระแสแอโนดิก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกพลอตกราฟมาตรฐานโดยอาศัยความสัมพันธ์ของกระแสแคโทดิกกับความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิกกับความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลต่อลิตร พีเอช 7.0 อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน

จากกราฟมาตรฐาน (รูปที่ 4.13) จะได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัด คือ ช่วงความเข้มข้น 0.1 ถึง 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร โดยมีสมการเส้นตรง คือ

$$\Delta I_c (\mu A) = 9.786 \pm 1.013 [\text{ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน, (mM)}] + 3.511 \pm 0.360 \text{ มีค่า } R^2 = 0.993$$

คุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์ด้วยขั้วไฟฟ้ากราฟีน สามารถสรุปผลการศึกษาได้ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 สรุปคุณลักษณะของวิธีวิเคราะห์ในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน และอาศัยการวิเคราะห์แบบหยดเดียว (single drop analysis)

คุณลักษณะเด่น

ค่าที่ได้

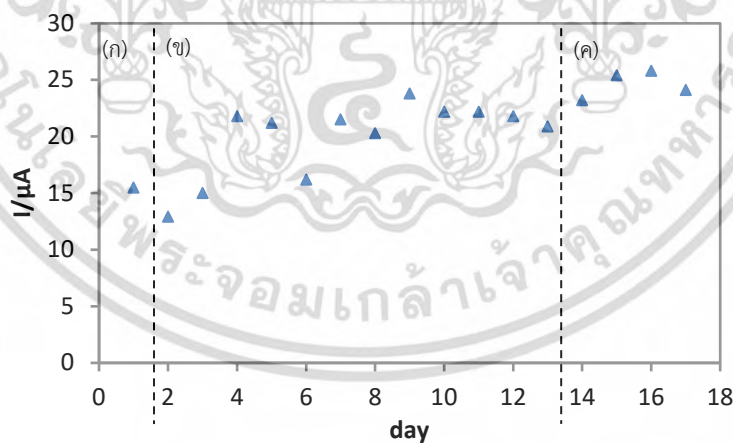
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ช่วงความเป็นเส้นตรง (มิลลิโมลต่อลิตร)	0.1 – 5.0
สมการเชิงเส้นตรง	$\Delta I (\mu A) = 9.786 \pm 1.013 [HQ] (mM) + 3.511 \pm 0.360$
สัมประสิทธิ์การตัดล้นใจ (R^2)	0.993
% recovery	87 – 114
% RSD (n = 5)	0.63
LOD (มิลลิโมลต่อลิตร)	0.07
LOQ (มิลลิโมลต่อลิตร)	0.23

[HQ] = ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน

4.7 ศึกษาเสถียรภาพ (stability) ของขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีน

การศึกษาเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีนโดยตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร ทำการทดลอง 17 วัน ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.14 จากการทดลอง พบว่า สามารถใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 17 วัน โดยให้ผลการวิเคราะห์ที่ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามเนื่องจากการเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนในแต่ละครั้งที่ตรวจวัดไม่ได้มาจากขวดสารละลายมาตรฐานเดียวกันจึงทำให้กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบพิมพ์สกรีนเดิมในการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร (ก) ขวดที่ 1 (ข) ขวดที่ 2 และ (ค) ขวดที่ 3 ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลต่อลิตร พีเอช 7.0 อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดทางสเปกโตรโฟโตเมทรี เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างเหล็กและไฮโดรควิโนน วิธีที่พัฒนาขึ้นเป็นวิธีที่ง่าย สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว โดยให้อัตราการวิเคราะห์ที่สูงถึง 45 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ทำให้สะดวกในการนำไปวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีจำนวนมาก วิธีนี้ให้ค่า LOD เท่ากับ 2.71 ไมโครโมลต่อลิตร ซึ่งมีความไวในการวิเคราะห์ที่สูงใกล้เคียงกับวิธี HPLC [26] ซึ่งมีค่า LOD เท่ากับ 0.73 ไมโครโมลต่อลิตร นอกจากนี้ระบบที่พัฒนาขึ้นยังมีความเป็นอัตโนมัติ ทำให้มีความเที่ยงในการวิเคราะห์สูง วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ตรวจวัดปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางประเภท ไวท์เทนนิ่ง และเมื่อเปรียบเทียบผลลัพธ์วิเคราะห์ที่ได้กับวิธี HPLC ด้วยวิธีการทางสถิติพบว่า ผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างที่ได้จากทั้ง 2 วิธี ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงสามารถสรุปได้ว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้มีความแม่นยำสูง และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางได้

อย่างไรก็ตาม กรดแอสคอบิกหรือวิตามินซีซึ่งเป็นสารไวท์เทนนิ่งที่นิยมเติมลงในเครื่องสำอาง สามารถรบกวนการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนด้วยระบบที่พัฒนาขึ้นได้ เนื่องจากกรดแอสคอบิกมีความสามารถในการรีดิวซ์เหล็ก (III) ได้เช่นเดียวกับไฮโดรควิโนน ดังนั้นในกรณีที่จะนำไปใช้ศึกษาในตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีกรดแอสคอบิกเป็นองค์ประกอบก็จำเป็นจะต้องมีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเพื่อกำจัดกรดแอสคอบิกออกก่อนนำมาทำการวิเคราะห์ และใช้เทคนิคอื่นเพื่อตรวจสอบและยืนยันความถูกต้องอีกครั้งหนึ่ง

งานวิจัยนี้ยังได้ขยายขอบเขตงานวิจัย โดยการพัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบวิธีพิมพ์สกรีนเพื่อวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในครีมไวท์เทนนิ่ง โดยอาศัยการวิเคราะห์แบบหยดเดียวด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี และทำการติดตามการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าแคโทดิกของปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรควิโนน ซึ่งแปรผันตามความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน โดยให้ช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.1 ถึง 5 มิลลิโมลต่อลิตร ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นทำได้ง่าย โดยไม่ต้องมีขั้นตอนการปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และได้ความไวในการวิเคราะห์ที่เพียงพอต่อการตรวจวัดไฮโดรควิโนนที่ปนเปื้อนในเครื่องสำอาง โดยมีขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ 0.07 มิลลิโมลต่อลิตร ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) เท่ากับ 0.23 มิลลิโมลต่อลิตร ขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็ก สามารถพัฒนาต่อยอดเพื่อนำไปวิเคราะห์ภาคสนามได้ สำหรับงานวิจัยที่จะต่อยอดจากงานวิจัยนี้ อาจมีการปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะส่งผลทำให้มีความไวในการวิเคราะห์ที่สูงขึ้น เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับสารตัวอย่างที่มีไฮโดรควิโนนในปริมาณที่ต่ำ เช่น ตัวอย่างน้ำตามธรรมชาติ น้ำเสีย และน้ำประปา เป็นต้น

บทที่ 6

สรุปผลผลิตที่ได้จากการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการตรวจวัดหาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง โดยมีผลผลิตที่ได้จากการวิจัย ได้แก่

1. การนำเสนอผลงานวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ ในงานประชุม Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 ระหว่างวันที่ 7-9 กุมภาพันธ์ 2562 ณ ไบเทคบางนา กรุงเทพฯ ภายใต้หัวข้อเรื่อง “A Spectrophotometric Flow Injection for Determination of Hydroquinone in Cosmetics” (ภาคผนวก ก)
2. การตีพิมพ์ผลงานในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ซึ่งอยู่ในฐานข้อมูล ISI และมีค่า Impact Factor โดยตีพิมพ์ในหัวข้อเรื่อง “A screen printed graphene based electrochemical sensor for single drop analysis of hydroquinone in cosmetic products” ในวารสาร International Journal of Electrochemical Science [ISI, Impact factor 2017 = 1.369] (ภาคผนวก ข)
3. เอกสารประกอบการเรียนการสอน วิชา 05106725 ปฏิบัติการวิเคราะห์สารในอุตสาหกรรม เรื่อง “ปฏิบัติการที่ 9 การหาปริมาณไฮโดรควิโนนที่ปนเปื้อนในเครื่องสำอางโดยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมทรี” (ภาคผนวก ค)

เอกสารอ้างอิง

- [1] เอกรัตน์ จันทราทิติย์. 2010. “อันตรายของครีมหน้าขาวที่ผสมไฮโดรควิโนน.” [online].
เข้าถึงได้จาก : <http://www.pharmacy.mahidol.ac.th/knowledge/files/0014.pdf>.
- [2] Gao, W. and Quigley, C. 2011. Fast and sensitive high performance liquid chromatography analysis of cosmetic creams for hydroquinone, phenol and six preservatives. **Journal of Chromatography A**. 1218 : 4307– 4311.
- [3] Topping, D., Bernard, L., Donoghue, J. O. and English J. 2007. Hydroquinone: Acute and subchronic toxicity studies with emphasis on neurobehavioral and nephrotoxic effects. **Food and Chemical Toxicology**. 45 : 70–78.
- [4] กระทรวงสาธารณสุข. 2552. กำหนดวัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง (ฉบับที่ 2). กรุงเทพฯ : กระทรวงสาธารณสุข.
- [5] กระทรวงสาธารณสุข. 2555. กำหนดชื่อและปริมาณของวัตถุที่อาจใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง(ฉบับที่ 2). กรุงเทพฯ : กระทรวงสาธารณสุข.
- [6] กองพัฒนาศักยภาพผู้บริโภค สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา. 2555. อย. เตือน อย่าซื้อ อย่าใช้เครื่องสำอางอันตราย 34 รายการ เสี่ยง! หน้าพัง. กรุงเทพฯ : กระทรวงสาธารณสุข.
- [7] Belcher, R. and Stephen, W.I. 1951. The determination of small amounts of hydroquinone. **Analyst**. 76 : 45 – 49.
- [8] Ebank, J.P., Wickett, R.R. and Boissy, R.E. 2009. Mechanisms regulating skin pigmentation : The rise and fall of complexion coloration. **International Journal of Molecular Sciences**. 10 : 4066 – 4087.
- [9] Williams, J. n.d. “What is Melanin? - Definition, Production & Function.” [online]. Available: <http://education-portal.com/academy/lesson/what-is-melanin-definition-production-function.html#lesson>.
- [10] ทีมงาน womanandkid. n.d. “สารไวท์เทนนิ่งและการทำงาน.” [online].
เข้าถึงได้จาก : <http://www.womanandkid.com/index.php/womanhealth/8-healthknowledge/122-whitening-agents-and-how-they-work>.
- [11] Stratford, M.R.L., Ramsden, C.A. and Riley, P.A. 2012. The influence of hydroquinone on tyrosinase kinetics. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**. 20 : 4364–4370.

- [12] Solano, F., Briganti, S., Picardo, M. and Ghanem, G. 2006. Hypopigmenting agents: an updated review on biological, chemical and clinical aspects. **Pigment Cell Research**. 19 : 550–571.
- [13] Batty. 2010. “ยาและเวชสำอางรักษาฝ้าชนิดใหม่.” [online].
เข้าถึงได้จาก : <http://www.oknation.net/blog/print.php?id=615123>.
- [14] ฝ่ายพิษวิทยา กลุ่มพิษวิทยาและชีวเคมี สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์สาธารณสุข กรมวิทยาศาสตร์ การแพทย์. 2544. **ความรู้เกี่ยวกับสิ่งเป็นพิษ**. เล่มที่ 15. กรุงเทพฯ : บริษัท พี.เอ.สียิ่ง จำกัด
- [15] Palumbo, A., Ischia, M.D., Misuraca, G. and Prota, G. 1991. Mechanism of inhibition of melanogenesis by hydroquinone. **Biochimica et Biophysica Acta**. 1073 : 85 – 90.
- [16] Katsambas, A.D. and Stratigos, A.J. 2001. Depigmenting and Bleaching Agents:Coping with Hyperpigmentation. **Clinics in Dermatology**. 19 : 483–488.
- [17] Rendon, M.I., Benitez, A.L. and Gaviria, J.I. 2007. Telangiectatic Melasma: A New Entity? **Cosmetic Dermatology**. 20 : 17 – 22.
- [18] Charlin, R., Barcaui, C.B., Kac, B.K., Soares, D.B., Fonseca, R.R. and Abulafia, L.A. 2008. Hydroquinone-induced exogenous ochronosis: a report of four cases and usefulness of dermoscopy. **International Journal of Dermatology**. 47 : 19–23.
- [19] U.S. Food & Drug Administration, Department of Health and Human Services. 2009. **Supporting Information for Toxicological Evaluation : Hydroquinone**.
- [20] Topping, D.C., Bernard, L.G., O'Donoghue, J.L. and English, J.C. 2007. Hydroquinone: Acute and subchronic toxicity studies with emphasis on neurobehavioral and nephrotoxic effects. **Food and Chemical Toxicology**. 45 : 70–78.
- [21] อุทัยวรรณ แสงเสถียร. 2545. “การประยุกต์เทคนิคโพลินเจกชันในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงและนิกเกิล โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยากับ bis(acetylacetone) propylenediimine.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [22] Ruzicka, Jaromir. (1988). Flow injection analysis. New York : Wiley.
- [23] Judefeind, A., Rensburg, P.J., Langelaar, S. and Plessis, J. 2007. Stable isotope dilution analysis of salicylic acid and hydroquinone in human skin samples by gas chromatography with mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography B**. 852 : 300–307.

- [24] Lourenco, E.L.B., Ferreira, A., Pinto, E., Yonamine, M. and Farsky, S.H.P. 2006. On-Fiber Derivatization of SPME Extracts of Phenol, Hydroquinone and Catechol with GC-MS Detection. **Chromatographia**. 63 : 175–179.
- [25] Lin, C., Sheu, J., Wu, H. and Huang Y. 2005. Determination of hydroquinone in cosmetic emulsion using microdialysis sampling coupled with high-performance liquid chromatography. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. 38 : 414–419.
- [26] Garcia, P.L., Santoro, M.I.R.M., Kedor-Hackman, E.R.M. and Singh A.K. 2005. Development and validation of a HPLC and a UV derivative spectrophotometric methods for determination of hydroquinone in gel and cream preparations. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. 39 : 764–768.
- [27] Gao, W. and Legido-Quigley, C. 2011. Fast and sensitive high performance liquid chromatography analysis of cosmetic creams for hydroquinone, phenol and six preservatives. **Journal of Chromatography A**. 1218 : 4307– 4311.
- [28] Desiderio, C., Ossicini, L. and Fanali, S. 2000. Analysis of hydroquinone and some of its ethers by using capillary electrochromatography. **Journal of Chromatography A**. 887 : 489–496.
- [29] Lin, Y., Yang, Y. and Wu, S. 2007. Experimental design and capillary electrophoresis for simultaneous analysis of arbutin, kojic acid and hydroquinone in cosmetics. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. 44 : 279–282.
- [30] McCall, J., Alexander, C. and Richter, M.M. 1999. Electrogenerated Chemiluminescence by Phenols, Hydroquinones, Catechols, and Benzoquinones. **Analytical Chemistry**. 71 : 2523-2527.
- [31] Pistonesi, M., Centurion, M. E., Pereyra, M. and Lista, A.G. 2004. Synchronous fluorescence for simultaneous determination of hydroquinone and resorcinol in air samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 378 : 1648–1651.
- [32] Li, G., Tan, G., Liu, Y., Wang, Y. and Liao, L. 2009. A Catalytic Resonance Fluorometry Method for Determination of Hydroquinone and Its Applications. **Analytical Sciences**. 25 : 493 – 497.

- [33] Huang, H., Xu, M., Gao, Y., Wang, G. and Su, X. 2011. Water-soluble fluorescent conjugated polymer-enzyme hybrid system for the determination of both hydroquinone and hydrogen peroxide. **Talanta**. 86 : 164– 169.
- [34] Vieira, I.C. and Fatibello-Filho, O. 2000. Biosensor based on paraffin : graphite modified with sweet potato tissue for the determination of hydroquinone in cosmetic cream in organic phase. **Talanta**. 52 : 681–689.
- [35] Oliveira, I.R.W.Z., Osorio, R.E.M.B., Neves, A. and Vieira, I.C. 2007. Biomimetic sensor based on a novel copper complex for the determination of hydroquinone in cosmetics. **Sensors and Actuators B**. 122 : 89–94.
- [36] Wang, L., Huang, P.F., Bai, J.Y., Wang, H.J., Zhang, L.Y. and Zhao, Y.Q. 2007. Covalent modification of a glassy carbon electrode with penicillamine for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Microchimica Acta**. 158 : 151–157.
- [37] Zhao, D., Zhang, X., Feng, L., Jia, L. and Wang, S. 2009. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 74 : 317–321.
- [38] Wang, J., Yin, H., Meng, X., Zhu, J. and Ai, S. 2011. Preparation of the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres with high adsorptivity by electrolyzing graphite rod and its application in hydroquinone detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 662 : 317–321.
- [39] Sun W., Wang, Y., Lu, Y., Hu, A., Shi, F. and Sun, Z. 2013. High sensitive simultaneously electrochemical detection of hydroquinone and catechol with a poly(crystal violet) functionalized graphene modified carbon ionic liquid electrode. **Sensors and Actuators B**. 188 : 564– 570.
- [40] Xu, G., Li, B. and Luo, X. 2013. Carbon nanotube doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) for the electrocatalytic oxidation and detection of hydroquinone. **Sensors and Actuators B**. 176 : 69– 74.
- [41] Zou, J., Ma, J., Zhang, Y., Huang, L. and Wan, Q. 2014. A hydroquinone sensor based on a new nanocrystals modified electrode. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 89 : 259–264.

- [42] Guo, H., Peng, S., Xu, J., Zhao, Y. and Kang, X. 2014. Highly stable pyridinic nitrogen doped graphene modified electrode in simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Sensors and Actuators B**. 193 : 623– 629.
- [43] Zhang, Y., Xiao, S., Xie, J., Yang, Z., Pang, P. and Gao, Y. 2014. Simultaneous electrochemical determination of catechol and hydroquinone based on graphene-TiO₂ nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B**. 204 : 102–108.
- [44] Si, W., Lei, W., Han, Z., Hao, Q., Zhang, Y. and Xia, M. 2014. Selective sensing of catechol and hydroquinone based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ nitrogen-doped graphene composites. **Sensors and Actuators B**. 199 : 154–160.
- [45] Liu, W., Wu, L., Zhang, X. and Chen, J. 2014. Simultaneous Electrochemical Determination of Hydroquinone, Catechol and Resorcinol at Nitrogen Doped Porous Carbon Nanopolyhedrons-multiwall Carbon Nanotubes Hybrid Materials Modified Glassy Carbon Electrode. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. 35 : 204 – 210.
- [46] Afkhami, A. and Khatami, H.A. 2001. Indirect Kinetic-Spectrophotometric Determination of Resorcinol, Catechol, and Hydroquinone. **Journal of Analytical Chemistry**. 56 : 429 – 432.
- [47] Sirajuddin, M., Bhangar, I., Niaz, A., Shah, A. and Rauf, A. 2007. Ultra-trace level determination of hydroquinone in waste photographic solutions by UV-vis spectrophotometry. **Talanta**. 72 : 546–553.
- [48] Wang, H., Chen, D., Wei, Y., Yu, L., Zhang, P. and Zhao, J. 2011. A localized surface plasmon resonance light scattering-based sensing of hydroquinone via the formed silver nanoparticles in system. **Spectrochimica Acta Part A**. 79 : 2012– 2016.
- [49] Elzanfaly, E.S., Saad, A.S. and Abd-Elaleem, A.B. 2012. Simultaneous determination of retinoic acid and hydroquinone in skin ointment using spectrophotometric technique (ratio difference method). **Saudi Pharmaceutical Journal**. 20 : 249–253.
- [50] Rueda, M.E., Sarabia, L.A., Herrero, A. and Ortiz, M.C. 2003. Optimisation of a flow injection system with electrochemical detection using the desirability function application to the determination of hydroquinone in cosmetics. **Analytica Chimica Acta**. 479 : 173–184.

- [51] Corominas, B.G., Icardo, M.C., Zamora, L.L., Mateo, J.V.G. and Calatayud, J.M. 2004. A tandem-flow assembly for the chemiluminometric determination of hydroquinone. **Talanta**. 64 : 618–625.
- [52] Haghighi, B. and Dadashvand, R. 2006. Flow injection chemiluminescence analysis of phenolic compounds using the NCS-luminol system. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 384 : 1246–1253.
- [53] He, D., Zhang, Z. and He, C. 2006. Investigation on the interaction between dihydroxybenzene and Fe^{3+} - H_2O_2 -Rh6G system based on enhancing chemiluminescence. **Luminescence**. 21 : 15–19.
- [54] Zhao, L., Lv, B., Yuan H., Zhou, Z. and Xiao, D. 2007. A Sensitive Chemiluminescence Method for Determination of Hydroquinone and Catechol. **Sensors**. 7 : 578-588.
- [55] Li, S., Li, X., Xu, J. and Wei, X. 2008. Flow-injection chemiluminescence determination of polyphenols using luminol- NaIO_4 -gold nanoparticles system. **Talanta**. 75 : 32–37.
- [56] Ran, Y., Hua-jin, Z., Guo-hui, S., Cheng, G., Jian-jun, L. and Ling-bo, Q. 2013. Determination of Hydroquinone in The Aquatic Environment by Chemiluminescence of Luminol- H_2O_2 Sensitized by CdTe Quantum Dots. **Chinese Journal of Luminescence**. 34 : 116 – 121.
- [57] Qassim, B.B. and Omaish, H.S. 2014. Development of FIA system for the spectrophotometric determination of hydroquinone in pure material and pharmaceutical formulations. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**. 6 : 1548-1559.
- [58] Wang, Z., Tang, Y., Hu, H., Xing, L., Zhang, G. and Gao, R. 2014. Chemiluminescence detection of hydroquinone with flow-injection analysis of luminol-hydrogen peroxide system catalyzed by Jacobsen's catalyst. **Journal of Luminescence**. 45 : 818–823.
- [59] วุฒิพงษ์ พรหมวัฒน์, อัญญา บุษงอน และอาภาพร จันทะมาศ. 2556. “การวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอางโดยวิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี.” ปรินญาณิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [60] Fresenius, W., Schneider, W. 1965. **Analytical Chemistry**, 209: 340.
- [61] Chao, J., Shikha G., T. David W. 2015. **Environment Science and Technology**. 49: 14076–14084.

- [62] Z. marczenko and M. Balcerzak. 2000. **Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis**. Netherlands: Elsevier.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



PACCON

PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE 2019

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้ใช้เฉพาะภายในเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ หากมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อทางอาจารย์ผู้รับผิดชอบ หรือทางเว็บไซต์
ของทางมหาวิทยาลัยมหิดล



A Spectrophotometric Flow Injection for Determination of Hydroquinone in Cosmetics

Saowapak Teerasong^{1*}, Chomphonud Duangdeewong¹, Thitaporn Sonsa-ard²

¹*Department of Chemistry and Applied Analytical Chemistry Research Unit, Faculty of Science,*

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520 Thailand

²*Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand*

**E-mail: saowapak.te@kmitl.ac.th*

Abstract: A flow injection (FI) with spectrophotometric detection is presented for hydroquinone determination. The detection principle is based on the reduction of Fe(III) to Fe(II) by hydroquinone. In the presence of o-phenanthroline (phen), Fe(II) reacts with phen, giving a colored complex of $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. The formation of resulting complex is proportional to hydroquinone concentration, which can be spectrophotometrically monitored

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

at 508 nm. Chemical and physical parameters which influence to the detection were investigated. Under optimum conditions, a linear range for determination of hydroquinone was obtained from 5 to 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The FI method provided high precision (%RSD < 1.15) and high throughput (45 samples h^{-1}). The method was applied to determine hydroquinone in skin whitening creams. Analytical recoveries were found in the range of 99.9 to 111.8%, demonstrating no interference by sample matrix. Moreover, the developed method was validated against HPLC method. The results obtained by the developed FI and those obtained by HPLC were not significant difference at 95% confidence level.

Keywords: Cosmetics; Hydroquinone; Flow Injection; Spectrophotometric Detection

© The 2019 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2019)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A SPECTROPHOTOMETRIC FLOW INJECTION FOR DETERMINATION OF HYDROQUINONE IN COSMETICS



SAOWAPAK TEERASONG^{1*}, CHOMPHUNUD DUANGDEEWONG¹, THITAPORN SONSA-ARD²

¹Applied Analytical Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

²Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand

*E-mail address: saowapak.te@kmitl.ac.th

ABSTRACT

A flow injection (FI) with spectrophotometric detection is presented for hydroquinone determination. The detection principle is based on the reduction of Fe(III) to Fe(II) by hydroquinone. In the presence of o-phenanthroline (phen), Fe(II) reacts with phen, giving a colored complex of $[\text{Fe}(\text{phen})_2]^{2+}$. The formation of resulting complex is proportional to hydroquinone concentration, which can be spectrophotometrically monitored at 508 nm. Chemical and physical parameters which influence to the detection were investigated. Under optimum conditions, a linear range for determination of hydroquinone was obtained from 5 to 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The FI method provided high precision (%RSD < 1.15) and high throughput (45 samples h^{-1}). The method was applied to determine hydroquinone in skin whitening creams. Analytical recoveries were found in the range of 99.9 to 111.8%, demonstrating no interference by sample matrix. Moreover, the developed method was validated against HPLC method. The results obtained by the developed FI and those obtained by HPLC were not significant difference at 95% confidence level.

INTRODUCTION

Many countries including Thailand, have banned the use of hydroquinone (HQ) in cosmetics due to risks of HQ. However, illegal adulteration of HQ in cosmetic has recently been found. Therefore, the determination of HQ in cosmetics is very important for human health protection and consumer safeguarding.

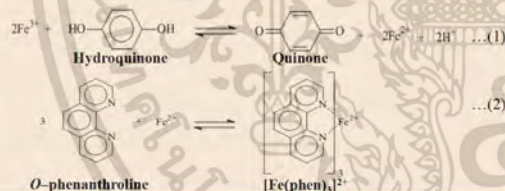
Risks of HQ HQ has been shown to be mutagenic in rats and may increase a risk in skin cancer in human.



OBJECTIVES

- To develop flow injection system with spectrophotometric detection for determination of hydroquinone
- To apply the developed method to determination of hydroquinone in cosmetics

PRINCIPLE



FLOW INJECTION SYSTEM (FIA)

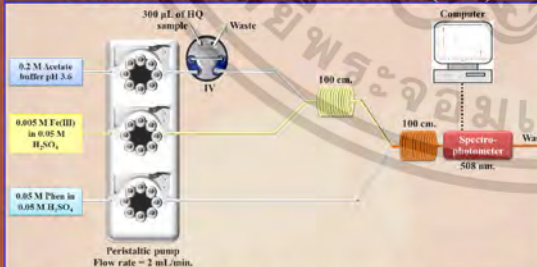
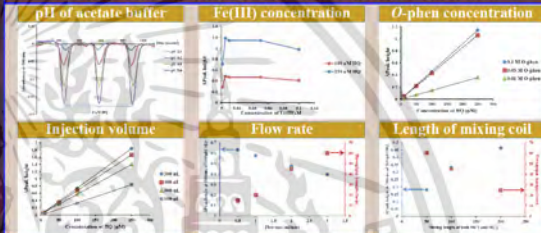


Figure 1 Schematic diagram of optimal flow injection system with spectrophotometric detection for determination of hydroquinone

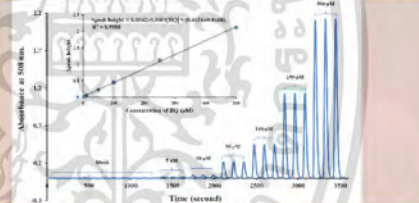
ACKNOWLEDGEMENT

KMITL Fund (Grant no. KREF 046002) is grateful acknowledged for financial support.

OPTIMIZATIONS OF FIA SYSTEM



FLOW PROFILES AND CALIBRATION



FEATURES

Performances	Value
Linearity range ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	5 – 500
Calibration equation	peak height = $0.0042 \pm 0.0001 [\text{HQ}] + (0.0151 \pm 0.0168)$
Linear regression coefficients (r^2)	0.9988
% RSD (n = 3)	< 1.15
% Recovery	99.9 – 111.8
LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0.14
LOQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0.48
Sample throughput (samples h^{-1})	45

APPLICATIONS

The developed method was applied to determine HQ in six skin whitening samples. Samples A to E were HQ-free. Unfortunately, HQ was found in sample F at level of 20 mg HQ/1 g sample.

sample	Concentration of hydroquinone ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	
This work	HPLC	
A	n.d. ^a	n.d. ^a
B	n.d. ^a	n.d. ^a
C	n.d. ^a	n.d. ^a
D	n.d. ^a	n.d. ^a
E	n.d. ^a	n.d. ^a
F	93.38 ± 0.53^b	95.08 ± 0.28^b

^a n.d. – not detectable. ^b 18 times of dilution

ADVANTAGES

- The developed method is 'highly sensitive', 'simple' and 'fast' on-line analysis of HQ.
- High analytical performances (such as precision and accuracy) are also achieved for determination of HQ in cosmetic samples

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6/18/2019

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) Mail - Your paper - 140553 - Teerasong



saowapak teerasong <saowapak.te@kmitl.ac.th>

Your paper - 140553 - Teerasong

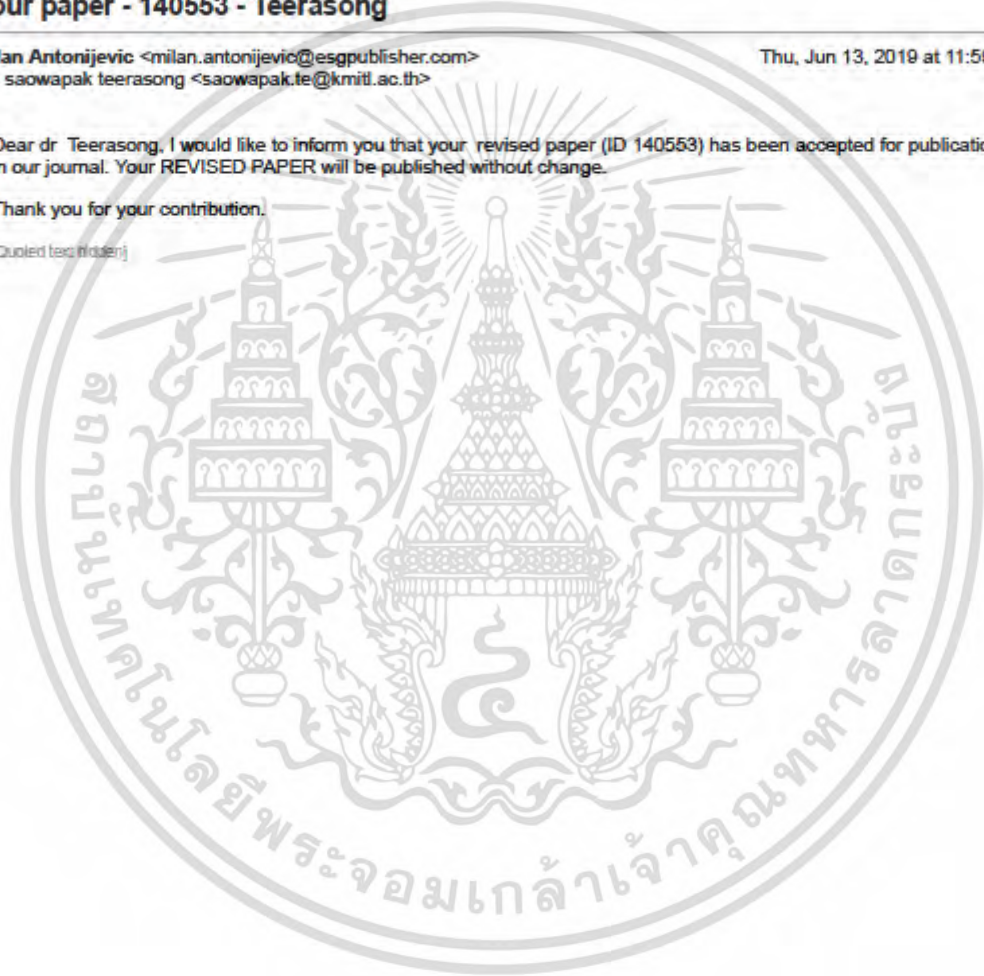
Milan Antonijevic <milan.antonijevic@esgpublisher.com>
To: saowapak teerasong <saowapak.te@kmitl.ac.th>

Thu, Jun 13, 2019 at 11:59 AM

Dear dr Teerasong, I would like to inform you that your revised paper (ID 140553) has been accepted for publication in our journal. Your REVISED PAPER will be published without change.

Thank you for your contribution.

[Quoted text hidden]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่าการคัดลอกหรือพิมพ์ซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตจะถือว่าผิดกฎหมาย <https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=45b41547a9&view-pt&search=all&permmsgid=msg-f%3A1636200064130815981&siml=msg-f%3A1636200064130815981&siml=msg-f%3A1636200064130815981>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A Screen Printed Graphene Based Electrochemical Sensor for Single Drop Analysis of Hydroquinone in Cosmetic Products

Wannida Duekhuntod¹, Chanpen Karuwan², Adisorn Tuantranont², Duangjai Nacapricha^{3,4} and Saowapak Teerasong^{1,4,*}

¹ Department of Chemistry and Applied Analytical Chemistry Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

² National Electronics and Computer Technology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Pathumthani 12120, Thailand

³ Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

⁴ Flow Innovative Research for Science and Technology Laboratories (FIRST Labs.)

*E-mail: saowapak.te@kmitl.ac.th

Received: 1 xxx 2019 / Accepted: 1 xxx 2019 / Published: 1 xxx 2019

A graphene modified carbon paste sensor (or so-called graphene based sensor) was developed for electrochemical detection of hydroquinone. The sensor was fast fabricated using screen-printing technique. By integrating three fundamental electrodes on a single device, the sensor is small and portable. A determination is based on a one drop analysis. A 60 μL -drop of sample was placed onto the sensor prior to cyclic voltammetric measurement. The method relies on green analysis since it lowers the consumption of sample and waste generation. Under the optimal conditions, a linear calibration was achieved in range of 1.0×10^{-4} to 5.0×10^{-3} M hydroquinone. The detection limit was 7×10^{-5} M, a sensitive adequate for measuring hydroquinone in cosmetic products. The sensor provided good precision (%RSD = 2.78) and accuracy (recoveries = 87-114%), with analysis times of less than a minute. The sensor was applied to determine the presence of hydroquinone in whitening creams. The results obtained from the developed sensor satisfactorily agreed with the HPLC method, indicating the reliability of the method. Due to its advantages in terms of rapidity, low-cost and portability, the device is a viable choice for on-site screening for hydroquinone contamination in whitening products.

Keywords: Electrochemical detection, Graphene, Hydroquinone, One drop analysis, Screen printing, Cosmetics

1. INTRODUCTION

Skin-lightening products have received a lot of attention in Asian countries including Thailand. This is due to the desire of people in some countries to have a fairer skin color. In Thailand, over 60%

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

of face creams sold in the market have whitening agents among their ingredients [1]. Whitening agents commonly put into lightening products include ascorbic acid and its derivatives, alpha- and beta- hydroxyl acids as well as herbal extracts. Although these compounds have regulatory and safety perspectives, efficacy on skin lightening requires long-term use. Hydroquinone is a known effective depigmenting agent, however its side effects are the subject of controversy [2]. Hydroquinone containing cosmetics are still allowed (up to 2%) in the US but have been banned in Thailand for decades [3]. Unfortunately whitening products contaminating hydroquinone are occasionally found in local Thai markets. Consequently, there is random checking by Thai Food and Drug Administration (FDA) to find products contaminated with hydroquinone.

Various techniques have been exploited to determine the presence of hydroquinone. These include high performance liquid chromatography (HPLC) [4,5], spectrophotometry [6] and electrochemistry [7-9]. Among all them, electrochemistry offers a fast response, simple operation and possible miniaturization that support the technique so that it can be suitable for field-application. In the literature, there are many attempts focused on electrode modification to improve sensitivity of hydroquinone detection. Various materials such as NiO/carbon nanotubes [7], CuO/carbon nano-fragments [8] and MoS₂/graphene oxide [9] have been proposed as electrode modifiers. These modifiers were synthesized and incorporated onto a glassy carbon electrode (GCE) using a drop casting approach. The modified GCE showed superior response and was applied for sensing of hydroquinone at low level in water samples, i.e., tap water and river water. However, a conventional GCE is relatively large in size and requires a considerable sample volume (milliliters) for analysis. The homogeneity and stability of an electrode fabricated by drop casting is also addressed [10]. The modifier that has been physically adsorbed onto the surface of an electrode may be gradually stripped off in long term operations.

Graphene is a two-dimensional carbon material, in which the carbon atoms are arranged in a hexagonal lattice resembling a honeycomb [11]. Graphene possesses a large specific surface area and has excellent electrical conductivity. This material is frequently employed as an electrode modifier to promote electron transfer between a target analyte and electrode, leading high sensitivity of detection. Karuwan et al. developed a graphene modified carbon paste electrode using screen printing approach [12]. Graphene was synthesized and mixed with carbon paste. The mixture was screen printed onto a thin substrate using a commercial inkjet printer. The screen printed graphene-based electrode exhibited good performance for analyzing various compounds. These compounds included, hydrogen peroxide, nicotinamide adenine dinucleotide and ferri/ferro cyanide. With the screen printing approach, large numbers of electrode can be obtained in one production run. The screen printed electrode has advantages over the conventional GCE in terms its cost, disposability and size. It is therefore considered a potential tool for on-site applications.

There have been reported uses of screen printed electrodes for determining levels hydroquinone in cosmetic products. Yang et al. proposed a flow injection system coupled with electrochemical detection for quantifying hydroquinone in whitening creams [13]. The detection unit was composed of an electrochemical cell with three individual electrodes. A screen printed disk carbon ring electrode was fabricated and used as a working electrode, while conventional Ag/AgCl and Pt electrodes were

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

employed as reference and counter electrodes, respectively. However, use of this three electrode system is sometimes inconvenient. A flow injection method typically generates considerable waste.

In this work, an electrochemical graphene based sensor was developed by combining three electrodes on the single device using a screen printing approach. The sensor was small (0.8 cm wide and 4.0 cm long). The graphene sensor enhanced sensing response compared with a carbon electrode. A determination of hydroquinone can be performed based on a one drop analysis [14,15] by directly dropping a minute volume of sample onto the device prior to cyclic voltammetric measurement. With the proposed sensor, a conventional electrochemical cell is no longer need. The method presented here is considered green and low-cost, as well as suitable for field-analyses. The performance and application of the sensor to commercially obtained cosmetic products is discussed in the following sections.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Chemicals and instruments

Deionized water (Zener Up900, Korea) was used throughout the experiment. Hydroquinone was purchased from Acros Organics (Belgium). $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ were acquired from QRec (New Zealand) and Panreac (Spain), respectively. A 0.1 M stock solution of hydroquinone was prepared with water. A series of working standard solutions was daily prepared by appropriate dilution of the stock solution. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was used to make a 0.1 M phosphate buffer (pH 7.0) which served as a supporting electrolyte.

A potentiostat (PGSTAT 128N Metrohm, the Netherlands) was employed for cyclic voltammetric measurement.

2.2 Fabrication of screen printed graphene-based sensor

Graphene powder was synthesized by electrolytic exfoliation in a polystyrene sulfonate solution as reported elsewhere [12]. The obtained graphene powder was thoroughly mixed with the carbon paste at a weight ratio of 1 to 9.

In this work three integrated electrodes were fabricated as a single device. The electrode alignment was designed using Visio. The fabrication consisted of three steps. Firstly, the graphene/carbon paste mixture was screen printed onto a polyvinyl chloride (PVC) substrate to construct the three electrodes. The screened substrate was dried at 60°C for 5 min. Next, Ag/AgCl paste was screen printed onto one of the electrodes to form the reference electrode. Here, the two existing graphene electrodes act as working and counter electrodes. The screened substrate was again dried at 60°C for 5 min. Finally, an insulating layer of polyurethane was screened printed onto the three electrodes to define the detection area. The screened substrate was then dried at 60°C for 5 min. The fabricated sensor is shown in Fig. 1a.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

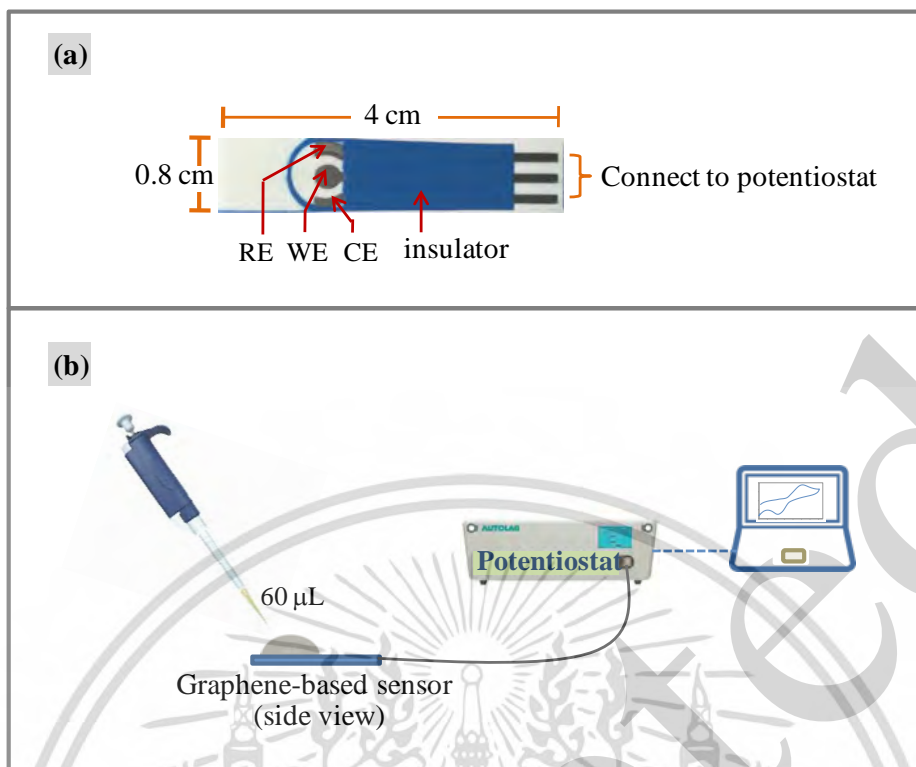


Figure 1. (a) A screen printed graphene based sensor with three integrated electrodes (top view) (WE: working electrode, RE: reference electrode and CE: counter electrode) and (b) An experimental set up for one drop analysis of hydroquinone

2.3 One drop analysis of hydroquinone

One drop analysis with cyclic voltammetric measurement was used for hydroquinone sensing. 1.00 mL of a standard or sample solution was thoroughly mixed with 1.00 mL of 0.1 M phosphate buffer in a vial. Subsequently, a 60 μL-droplet of the mixture was placed onto the screen printed graphene sensor using a micropipette. This volume of sample formed a droplet that covered all of three electrode surfaces of the sensor. The experimental set up is illustrated in Fig. 1b. Cyclic voltammetry was done by scanning three cycles over the potential range of -0.8 to +0.6 V with a scan rate of 100 mV s⁻¹.

2.4 Sample preparation

Various brands of whitening cream were randomly purchased from local night markets and from the Internet. Some of these samples did not have a FDA registration number on their packages, meaning that they were not subject to FDA approval. Three grams of cream were accurately weighed and then 25.00 mL of water was added with moderate stirring. These sample solution was incubated in a water bath at 40°C for 20 min. The extract was centrifuged at 5000 rpm for 60 min, and subsequently filtered through a 0.45 μm nylon membrane before analysis.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 Comparison method

The results of hydroquinone concentration in whitening creams obtained from the developed sensor were compared to those obtained from a HPLC method [5]. Analysis was performed in triplicate using an HPLC (Waters 486 Millipore Corporation, USA) with a UV detector. Separation was carried out under the following conditions: HiQ sil C18 HS column (150 × 4.6 mm, 5 μm), isocratic elution with water:methanol (80:20 v/v) mobile phase, 1.0 mL min⁻¹ flow rate, 10 μL injection volume, 289 nm absorbance measurement, and a column temperature of 25°C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization

A graphene modified carbon paste composite was used for fabrication of the screen printed sensor. The morphology of this material was examined using scanning electron microscopy (SEM). As shown in Fig. 2, polygonal nanosheets of graphene were distributed among fine carbon nanoparticles. The graphene sheets were very thin and semi-transparent to electrons. Their dimensions (width and length) were approximately 250-400 nm. Graphene increased the active surface area of the modified electrode and electron transfer was more pronounced [12].

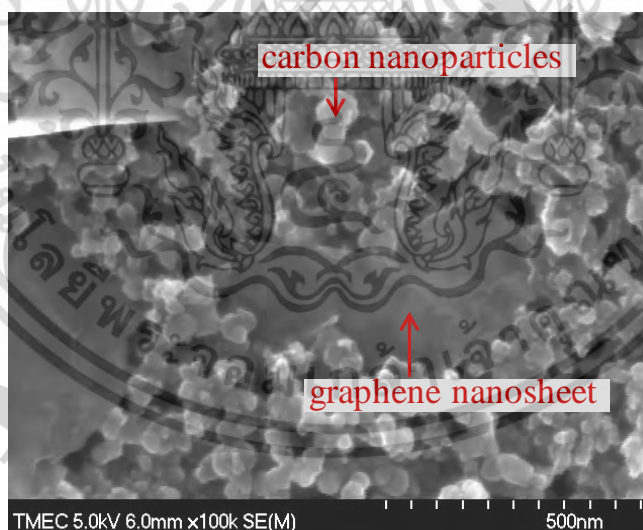


Figure 2. SEM image of graphene modified carbon paste composite

3.2 Electrochemical behavior of the screen printed graphene based sensor

The electrochemical performance of the screen printed graphene based sensor was investigated by comparing it with that of an unmodified carbon paste sensor. In this study, a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ solution was used as an electrochemical indicator [16]. Cyclic voltammograms of the test solution using both

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

sensors are shown in Fig. 3. With the unmodified sensor, lower current peaks of the redox reaction were observed, while more pronounced peaks were achieved using the modified sensor. The graphene based sensor was clearly more effective than the unmodified carbon paste sensor.

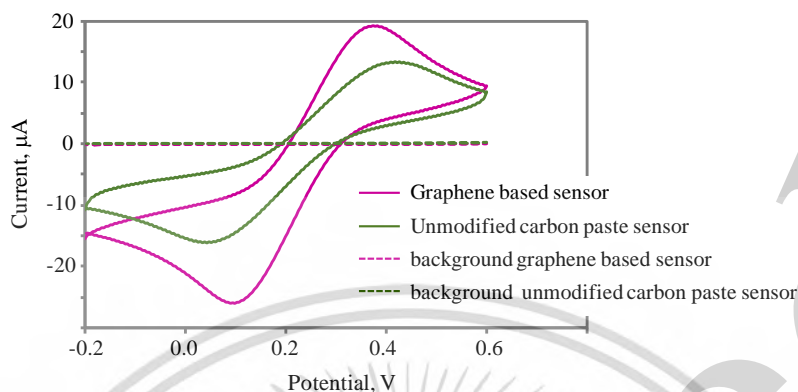


Figure 3. Cyclic voltammograms of the graphene based sensor for a 3.0×10^{-3} M of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ in a 0.1 M KCl solution, compared to an unmodified carbon paste sensor

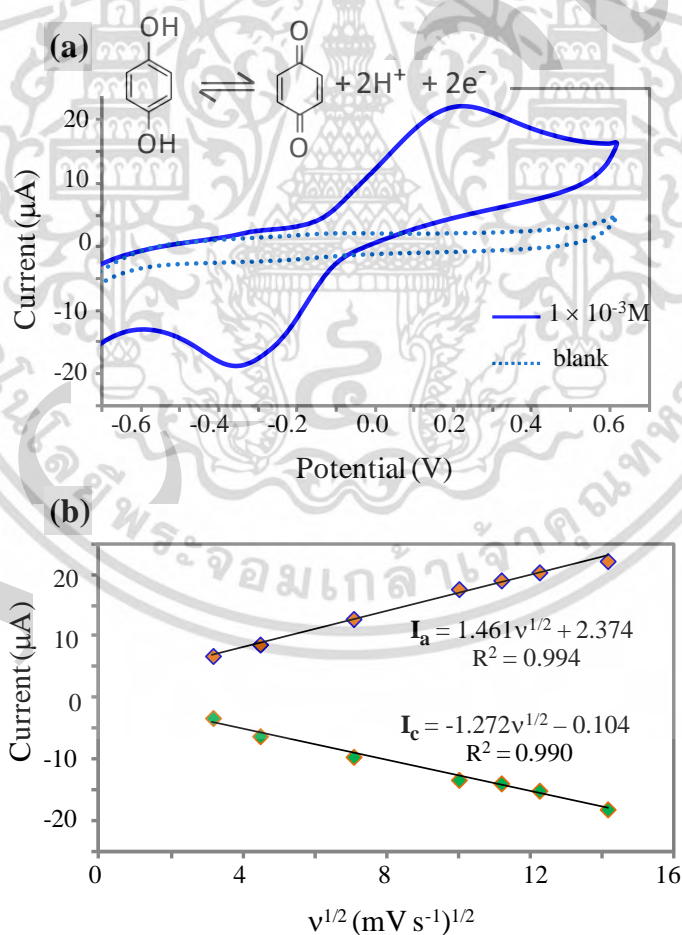


Figure 4. (a) Cyclic voltammograms of hydroquinone (0 and 1.0×10^{-3} M) in a 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.0) on a graphene based device with scan rate of 100 mV s^{-1} and (b) A plot of anodic and cathodic peak currents vs. square root of scan rate ($v^{1/2}$) under the test solution, 1.0×10^{-3} M hydroquinone in 0.1 M phosphate buffer pH 7.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์สงวนไว้เพื่อการใช้งานภายในเท่านั้น เมื่อผู้จัดทำให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The electrochemical behavior of hydroquinone in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.0) using graphene-based sensor was further studied. Fig. 4(a) shows well-defined anodic and cathodic current peaks of hydroquinone appearing at 0.22 and -0.36V, respectively. The reaction is reversible, which involves a two-electron transfer between hydroquinone and its oxidized form of benzoquinone [8].

The effect of the scan rate was examined in detail to elucidate the electrochemical process of hydroquinone at the graphene sensor. A solution of 1.0×10^{-3} M hydroquinone was analyzed at various scan rates ranging from 10 to 200 mV s^{-1} . It was found that both the anodic (I_a) and cathodic (I_c) peak currents increase with increasing scan rate. A linear relationship was observed between the peak currents (I_a and I_c) against square root of the scan rate ($\nu^{1/2}$) (Fig. 4(b)). The linear relationship was I_a (μA) = $1.461 \nu^{1/2} + 2.374$; $R^2 = 0.994$ and I_c (μA) = $-1.272 \nu^{1/2} - 0.104$ with $R^2 = 0.990$. This confirmed that a diffusion-controlled process dominated the redox reaction at the sensor [17].

3.3 Effect of pH and ionic strength

In previous work [7,9,18], phosphate buffer had appropriate properties for use as an electrolyte in electrochemical detection of hydroquinone. Therefore, phosphate buffer was selected as the supporting electrolyte in the current study. Since the pH and ionic strength of the buffer critically influence the sensitivity of detection, these two parameters were extensively investigated.

The effect of pH of phosphate buffer on the response of hydroquinone at the developed sensor was investigated at pH values of 5.8, 7.0 and 10.0. Fig. 5 shows that the highest sensitivity was attained at pH 7.0, which agrees with earlier reports for detection of quinones [7,9,18]. The redox reaction of hydroquinone is proton-dependent (see the chemical reaction in Fig. 4(a)). In an acidic solution (pH 5.8), excess protons may hinder the redox of hydroquinone.

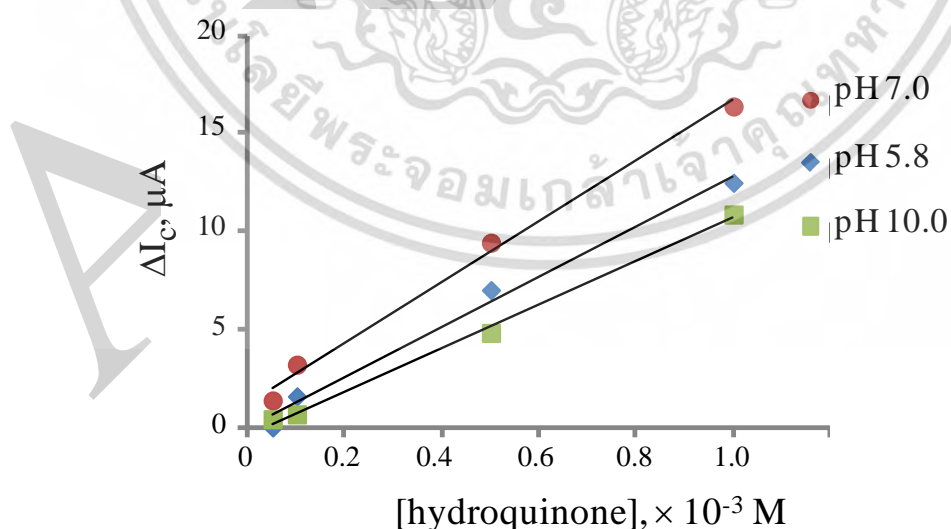


Figure 5. Effect of pH on the cathodic responses of hydroquinone, ΔI_c is a difference in cathodic signal of hydroquinone and blank solutions. The conditions were a 0.1 M phosphate buffer and a scan rate of 100 mV s^{-1} .

Alternatively, when the pH value was high (pH 10.0) hydroxyl groups on graphene structure and hydroquinone molecule may become deprotonated. Electrostatic repulsion between the negative charges of electrode and analyte caused a dramatic decrease in sensitivity. Consequently phosphate buffer at pH 7.0 was selected for subsequent experiment.

The effect of ionic strength was tested at pH 7.0. The concentration of phosphate buffer was varied at 0.01, 0.1 and 0.5 M. No significant difference in response obtained. In this work, 0.1 M phosphate buffer was chosen.

3.4 Effect of sample volume

The optimal volume of sample for one drop analysis was determined by dropping various sample volumes (i.e., 40, 60 and 80 μL) onto the sensor surface. It was visually observed that a 60 μL was the smallest volume that covered all of the electrode surface. A reproducibility of analysis was studied under this condition. A 60 μL aliquot of 1.0×10^{-3} M hydroquinone was applied to the sensor surface before voltammetric measurement. The relative standard deviation (RSD) of analysis was found to be 1.03% (three replicates). This indicated that a 60 μL -droplet was suitable for one drop analysis since it provided reproducible results. Therefore, this volume was selected for use in the next experiment.

3.5 Stability of graphene based sensor

The sensor signals attained on consecutive days were recorded to demonstrate a stability of the graphene based sensor. The same sensor was used to measure a 1.0×10^{-3} M hydroquinone solution for 10 days. When the sensor was not in use, it was stored dry at room temperature. A slight decrease in the current signal was observed after 10 days. The ten-day signal was about 95.9% that of its initial response. The stability of this sensor is comparable that of other electrodes used for detection of hydroquinone [7,9]. Here, it is noteworthy that the developed sensor offers simple fabrication and operation with good stability and reproducibility.

3.6 Performance of the graphene based sensor

After obtaining the optimal conditions, the analytical performance of the sensor was examined. A cyclic voltammogram was done, scanning from -0.8 to 0.6 V, at a scan rate of 100 mV s^{-1} . The anodic and cathodic responses were linearly proportional to the hydroquinone concentration over the range from 1.0×10^{-4} to 5.0×10^{-3} M (Fig. 6). In this work, the cathodic current was used to quantitatively analyze hydroquinone concentration, since it gave a bit higher sensitivity than that of anodic current. Linear regression was done yielding the following equation:

$$\Delta I_c, \mu\text{A} = (9.98 \pm 0.35)[\text{hydroquinone}], \times 10^{-3} \text{ M} + (2.82 \pm 0.91)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

where ΔI_c is the difference in cathodic peak current of hydroquinone and background (blank). The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) were estimated based on 3 times and 10 times of standard deviation of blank signal. The LOD and LOQ were found to be 7×10^{-5} M and 2×10^{-4} M, respectively. The sensitivity of the developed sensor is sufficient to quantify hydroquinone levels in cosmetics.

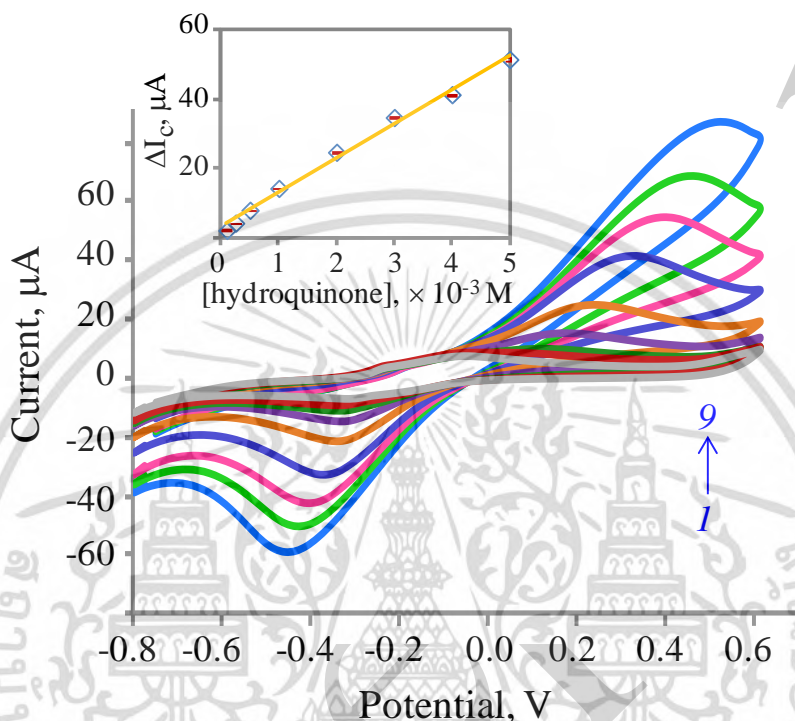


Figure 6. Cyclic voltamograms of hydroquinone with various concentrations (from 1 to 9: 0.0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0×10^{-3} M). The inset shows the corresponding calibration plot. The conditions were a 0.1 M phosphate buffer pH 7 and a scan rate of 100 mV s^{-1} .

Moreover, the precision of the method was checked by measuring blank signals for five replicates. A RSD of the measurements was found to be 2.78%, indicating good precision of analysis was achieved. A voltammetric measurement can be completed within a minute, which is more rapid than other techniques such as HPLC [4,5] and spectrophotometry [6]. This sensor enables fast and inexpensive analysis with a portable device which makes it attractive for on-site applications. Table 1 lists the comparison of analytical parameters for hydroquinone using different electrodes. As the results showed, the current sensor provides a wide linear range and comparable precision of measurement to the previously reported [7-9,13,18].

Table 1. Comparison of the analytical parameters for hydroquinone detection using different electrodes

Electrode	Technique*	Linear range	Precision (%RSD)	Sample	[Ref.]
NiO/CNT glassy carbon electrode	DPV	0.01 – 0.5 mM	3.6	Tap water	[7]
CuO/CNF glassy carbon electrode	DPV	3 – 80 μ M	-	River water	[8]
MoS ₂ /RGO glassy carbon electrode	DPV	1 – 9 nM	3.5	Tap water	[9]
NiO/NPs/BMITFB carbon paste electrode	SWV	0.1 – 500 μ M	2.2 – 3.8	Tap water Waste water	[18]
Preanodized screen-printed carbon electrode	AP	0.002 – 1.45 mM	0.8 – 2.3	Cosmetic products	[13]
Screen printed graphene based sensor	CV	0.1 – 5.0 mM	2.8	Cosmetic products	This work

*DPV: Differential pulse voltammetry; SWV: Square wave voltammetry; AP: Amperometry; CV: cyclic voltammetry

3.7 Application to cosmetic samples

The graphene based sensor was used to determine hydroquinone in whitening creams to verify practical application of the developed device. After sample preparation, the extracts of sample A to H were directly analyzed, whilst the extract of sample I and J needed 12-fold dilutions before analysis. The results are summarized in Table 2.

Samples A to H were hydroquinone-free, however sample I and J were contaminated with hydroquinone. It was found that samples I and J contained 0.026 and 0.018 grams of hydroquinone per gram of cream, respectively. For comparison purposes, a HPLC method [5] was employed for determining hydroquinone in those samples. All samples were spiked with 1.0×10^{-3} M of hydroquinone and then analyzed using the graphene sensor and HPLC. Two sets of results were statistically compared using a paired *t*-test. No significant difference at 95% confidence level was found between the two methods ($t_{\text{stat}} = 0.92$, $t_{\text{critical}} = 2.20$). This revealed that the developed sensor is reliable for quantitative determination of hydroquinone. Additionally, the recovery was studied. Acceptable recoveries were obtained, in range of 87-114%, reflecting that other cosmetic ingredients did not interfere the analysis using the developed sensor.

Table 2. Comparison of hydroquinone levels found in whitening creams using the screen printed graphene based sensor and HPLC method

sample	Add ($\times 10^{-3}$ M)	Found ($\times 10^{-3}$ M) [†]		Recovery (%)
		Graphene sensor	HPLC	
A	-	n.d.	n.d.	106
	1.0	1.06 \pm 0.05	1.06 \pm 0.09	
B	-	n.d.	n.d.	114
	1.0	1.14 \pm 0.04	1.17 \pm 0.30	
C	-	n.d.	n.d.	108
	1.0	1.08 \pm 0.02	1.37 \pm 0.07	
D	-	n.d.	n.d.	109
	1.0	1.09 \pm 0.01	1.35 \pm 0.09	
E	-	n.d.	n.d.	109
	1.0	1.09 \pm 0.01	0.97 \pm 0.05	
F	-	n.d.	n.d.	104
	1.0	1.04 \pm 0.01	1.00 \pm 0.02	
G	-	n.d.	n.d.	105
	1.0	1.05 \pm 0.04	1.14 \pm 0.20	
H	-	n.d.	n.d.	95
	1.0	0.95 \pm 0.02	0.68 \pm 0.30	
I	-	2.43 \pm 0.01	1.33 \pm 1.00	87
	1.0	3.30 \pm 0.02	3.46 \pm 0.10	
J	-	1.68 \pm 0.05	1.57 \pm 0.08	90
	1.0	2.58 \pm 0.01	2.21 \pm 0.30	

[†]determination was performed in triplicate

n.d. = not detect

4. CONCLUSIONS

A screen printed graphene based sensor is presented for fast and reliable detection of hydroquinone. A combination of three electrodes on a single device miniaturizes the sensor enabling easy use outside of the laboratory. Analysis of one drop of solution (60 μ L) lowers the consumption of sample and waste generation, making it a green method of analysis. The sensor has enough sensitivity (LOD = 7×10^{-5} M) to detect hydroquinone in whitening products. Additionally, the developed sensor showed good stability and reproducible performance. This device was used to determine hydroquinone concentrations in commercially obtained whitening cream samples. The results correlated well with the HPLC results. Therefore it is a promising method for screening hydroquinone in adulterated cosmetics.

ACKNOWLEDGEMENTS

ขอขอบคุณสำนักงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญูชาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This work was supported by the KMITL Fund (KREF 046002) and the Thailand Research Fund (MRG 6180185).

References

1. O. M. Secara and D. V. Sasu, *The impact of globalization in the industry of cosmetics*, Annals of Faculty of Economics, University of Oradea, (2013) Romania.
2. M. Matsumoto, H. Todo, T. Akiyama, M. Hirata-Koizumi, K. Sugibayashi, Y. Ikarashi, Y. Ono, A. Hirose and K. Yokoyama, *Regul. Toxicol. Pharm.*, 81 (2016) 128.
3. Cosmetic control group, Thai Food and Drug Administration (FDA), <http://www.fda.moph.go.th/sites/cosmetic/Pages/Main.aspx>.
4. J. S. Jeon, B. H. Kim, S. H. Lee, H. J. Kwon, H. J. Bae, S. K. Kim, J. A. Park, J. H. Shim, A. M. Abd El-Aty and H. C. Shin, *Int. J. Cosmetic Sci.*, 37 (2015) 567.
5. P. López García, M. I. Rocha Miritello Santoro, E. R. M. Kedor-Hackman and A. Kumar Singh, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 39 (2005) 764.
6. M. Esteki, S. Nouroozi and Z. Shamsavari, *Int. J. Cosmetic Sci.*, 38 (2016), 25.
7. L. Zhao, J. Yu, S. Yue, L. Zhang, Z. Wang, P. Guo and Q. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, 808 (2018) 245.
8. L. A. Alshahrani, L. Liu, P. Sathishkumar, J. Nan and F. L. Gu, *J. Electroanal. Chem.*, 815 (2018) 68.
9. Y. Peng, Z. Tang, Y. Dong, G. Che and Z. Xin, *J. Electroanal. Chem.*, 816 (2018) 38.
10. S. Cinti and F. Arduini, *Biosens. Bioelectron.*, 89 (2017) 107.
11. J. Xu, Y. Wang and S. Hu, *Microchim. Acta*, 184 (2017) 1.
12. C. Karuwan, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, C. Sriprachuabwong, T. Lomas, D. Nacapricha and A. Tuantranont, *RSC Adv.*, 3 (2013) 25792.
13. H. -H. Yang, H. -H. Ting and Y. Shih, *Anal. Methods*, 8 (2016) 5495.
14. J. -M. Zen, T. -H. Yang, A. S. Kumar, Y. -J. Chen, J. -C. Hsu and Y. Shih, *Electroanal.*, 21 (2009) 2272.
15. Y. Zhao, L. Xu, S. Li, Q. Chen, D. Yang, L. Chen and H. Wang, *Analyst*, 140 (2015) 1832.
16. S. Reddy, B. E. K. Swamy, S. Ramakrishana, L. He and H. Jayadevappa, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 5748.
17. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.*, 95 (2018) 197.
18. H. Soltani, A. Pardakhty and S. Ahmadzadeh, *J. Mol. Liq.*, 213 (2016) 63.

© 2019 The Authors. Published by ESG (www.electrochemsci.org). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดลองที่ 9

การหาปริมาณไฮโดรควิโนนที่ปนเปื้อนในเครื่องสำอางโดยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมทรี

เสาวภาคย์ ธีราทรง

1. วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อศึกษาหลักการสเปกโตรโฟโตเมทรี
- 2) ศึกษาวิธีการใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
- 3) เพื่อศึกษาการนำเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมทรีไปใช้หาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

2. หลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงสเปกโตรโฟโตเมทรีที่เกี่ยวกับการดูดกลืนแสงของสารในช่วงวิชิเบิลเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากเครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวข้องค่อนข้างมีราคาสูงและเหมาะสมในงานปริมาณวิเคราะห์เบื้องต้น

2.1 การดูดกลืนแสงของสารในช่วงแสงวิชิเบิล

มีสารอินทรีย์และอนินทรีย์จำนวนมากที่สามารถหาปริมาณได้โดยการวัดการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิชิเบิล หลักที่สำคัญในเรื่องนี้ก็คือสารที่ต้องการหาปริมาณจะต้องมีสีหรือสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นแล้วทำให้เกิดสารที่มีสี ในทางทฤษฎี สารละลายที่มีสีที่ใช้ในงานวิเคราะห์ควรมีสมบัติดังนี้

1. สีของสารควรมีความเข้มมากพอที่จะวัดการดูดกลืนของแสงได้ ถึงแม้ว่าสารนั้นจะประกอบด้วยสารที่ต้องการวิเคราะห์เป็นจำนวนเล็กน้อยก็ตาม
2. สีของสารที่อยู่ในสารละลายจะต้องอยู่ตัวไม่จางลงอย่างรวดเร็ว
3. สีของสารจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงหรือจางลง เมื่อ pH หรืออุณหภูมิของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย
4. สารรีเอเจนต์ที่ทำให้เกิดสีกับสารที่เราต้องการวิเคราะห์ จะต้องไม่มีสี หรือไม่ดูดกลืนแสงที่มีช่วงคลื่นเดียวกับสารที่มีสีที่เกิดขึ้น
5. ปฏิกิริยาของรีเอเจนต์ที่ทำให้เกิดสารที่มีสีกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ จะต้องใช้สารที่มีสีชนิดเดียวเท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสงวิซิบิลประกอบด้วยช่วงคลื่นแคบ ๆ ของสเปกตรัม ช่วงแสงที่มีสมบัติเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งแต่ละช่วงคลื่นจะมีสีเฉพาะตัวสามารถมองเห็นด้วยตา ช่วงคลื่นของแสงที่กล่าวมานี้ จะมีช่วงคลื่นตั้งแต่ 380 นาโนเมตร (แสงสีม่วง) ถึง 780 นาโนเมตร (แสงสีแดง)

แสงที่ประกอบด้วยแสงที่มีช่วงคลื่นของแสงที่มีสีทั้งหมด ตาจะมองเห็นแสงนั้นเป็นแสงสีขาว แต่ถ้าแสงสีหนึ่งหรือหลายสีถูกนำออกไปจากแสงสีขาว ตามนุษย์จะมองเห็นแสงนั้นมีสีอื่นทันทีที่เราแบ่งสมบัติของแสงตามตามนุษย์ดังนี้ ชนิดของสี (hue or color) ความเข้มของสี (color intensity) และความสว่าง (brightness) แสงสีต่าง ๆ แบ่งตามช่วงคลื่นดังรูปที่ 2 แสงบางสีหรือบางช่วงคลื่นที่ถูกนำออกไปจากแสงสีขาว ผลที่ได้ทำให้ตามองเห็นเป็นแสงอีกสีหนึ่งหรืออีกหลายสีผสมกัน สีของแสงที่ถูกนำเอาออกไปและสีของสารที่เหลือให้ตามองเห็น เรียกว่า มีสีส่วนเติมเต็ม (compoementary color) แสดงไว้ในตารางที่ 1 ความเข้มของแสงสีใดสีหนึ่งจะขึ้นกับสัดส่วนของแสงนั้นต่อสัดส่วนของแสงสีขาวที่มีอยู่ในลำแสง ถ้าสัดส่วนของแสงที่มีสีมากความเข้มของสีนั้นก็มาก ถ้าสัดส่วนของแสงนั้นมีน้อยความเข้มของสีนั้นก็ม่น้อยหรือสีจาง (pale) ความสว่างของแสงหาได้จากกำลังส่องสว่างของลำแสงนั้น (radiant power)

ตารางที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนสีและสีส่วนเติมเต็ม

ช่วงคลื่นของแสงที่ถูกดูดกลืนโดยสาร (nm)	มีส่วนเติมเต็มถูกดูดกลืนโดยสาร	มีส่วนเติมเต็มที่เหลือเป็นสีที่มองเห็นโดยตา
400 - 435	ม่วง (violet)	เขียวเหลือง (yellow-green)
435 - 480	น้ำเงิน (blue)	เหลือง (yellow)
480 - 490	น้ำเงินเขียว (green-blue)	ส้ม (orange)
490 - 500	เขียวน้ำเงิน (blue-green)	แดง (red)
500 - 560	เขียว (green)	ม่วงแดง (purple)
560 - 580	เขียวเหลือง (yellow-green)	ม่วง (violet)
580 - 595	เหลือง (yellow)	น้ำเงิน (blue)
595 - 650	ส้ม (orange)	น้ำเงินเขียว (green-blue)
650 - 750	แดง (red)	เขียวน้ำเงิน (blue-green)

เมื่อมีแสงสีขาวส่องผ่านของเหลวหรือสารละลาย (หรือเมื่อถูกของแข็งแล้วสะท้อนที่ผิวของของแข็งนั้น) เช่นสารละลายที่ประกอบด้วยไอร์ออน (III) และไทโอไซยาเนตไอออนได้สารละลายของ $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$ มีสีแดง สารละลายจะดูดกลืนเอาแสงที่มีช่วงคลื่นสั้นคือ สีเขียวน้ำเงิน (blue-green) แล้วปล่อยแสงที่มีสีส่วนเติมเต็มที่เป็สีแดงซึ่งมีช่วงคลื่นยาวกว่าให้ตามองเห็น สำหรับสารละลายสีน้ำเงิน $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ที่มองเห็นเป็นสีเขียวน้ำเงิน (blue-green) แสดงว่าแสงสีแดงถูกดูดกลืนโดยสารละลายนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 หลักทั่วไปของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดการดูดกลืนแสงของสารในช่วงคลื่นค่าหนึ่ง ๆ ในเครื่องมือสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer) จะประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังนี้

ก. แหล่งกำเนิดแสง (radiation source) ซึ่งจะเป็นหลอดไฟที่มีไส้หลอดเป็นโลหะทังสเทน (tungsten lamp)

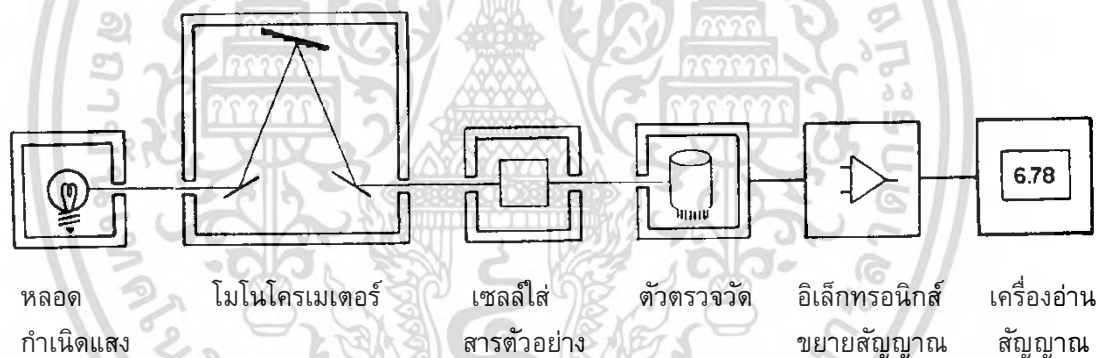
ข. หน่วยจำแนกช่วงคลื่นของแสง (monochromator) ประกอบด้วยปริซึมหรือเกรตติง (grating) ในบางชนิดอาจใช้แผ่นแก้วกรองแสง (glass filter)

ค. เซลล์สำหรับใส่สารละลาย (absorption cell)

ง. หน่วยตรวจวัด (detector) ใช้ โฟโตเซลล์ (photocell) หรือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube)

จ. ระบบอิเล็กทรอนิกส์ขยายสัญญาณ

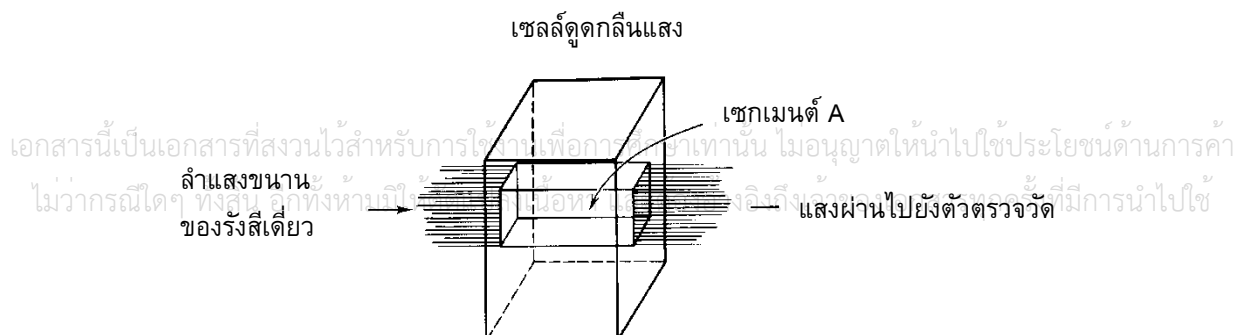
ฉ. เครื่องอ่านหรือบันทึกข้อมูล ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบอย่างย่อของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

2.3 กฎการดูดกลืนแสงของสารละลาย (Bouguer's law และ Beer's law)

เมื่อผ่านลำแสงเข้าไปในเซลล์ที่บรรจุในเซลล์ที่บรรจุสารละลายจะเกิดการดูดกลืนขึ้นเป็นบางส่วนและพลังงานของแสงก็จะสูญเสียให้แก่สารละลายไปเป็นบางส่วน ดังรูปที่ 2 พลังงานของแสงที่ถูกถ่ายเทให้แก่สารซึ่งถูกแสงผ่านจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้น และขึ้นอยู่กับช่วงคลื่นของลำแสงที่ผ่านด้วย



รูปที่ 2 แสดงการดูดกลืนแสงของสารละลาย

ถ้ากำหนดให้ P_0 เป็นพลังงานของลำแสงที่ตกกระทบเซลล์สารละลาย

P เป็นพลังงานของลำแสงที่ออกจากเซลล์สารละลาย

พลังงานของลำแสงเป็นปริมาณที่วัดโดยให้แสงตกกระทบกับโฟโตเซลล์ (photocell) ในหน่วยตรวจวัด อัตราส่วนระหว่างพลังงานของลำแสงที่ตกกระทบและพลังงานของลำแสงหลังจากผ่านเซลล์เรียกว่า ทรานสมิตแตนซ์ (transmittance, T) ปกติจะบอกมาในลักษณะของร้อยละ (percent of transmittance)

$$T = \frac{P}{P_0}$$

ค่าของลอการิทึมของ $\frac{1}{T}$ คือค่าแอบซอร์เบ้นซ์ (absorbance) แทนด้วย A

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T$$

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

ดังนั้น

ถ้ากำหนดให้ c = ความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสงในสารละลาย

b = ความยาวของเซลล์ที่ลำแสงผ่าน (optical path length)

$$\log \frac{P_0}{P} = k_1 b$$

ตามกฎของ Bouguer

$$\log \frac{P_0}{P} = k_2 c$$

ตามกฎของเบียร์ (Beer's law)

k_1 เป็นค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวดูดกลืนแสงในสารละลาย ช่วงคลื่นของแสงที่ผ่าน และความเข้มข้นของสารที่เป็นตัวดูดกลืนแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

k_2 เป็นค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวดูดกลืนแสงในสารละลาย ช่วงคลื่นของแสงที่ผ่าน และความยาวของเซลล์ที่ลำแสงผ่าน

จากกฎทั้งสองรวมกันจะได้กฎการดูดกลืนแสงของสารในสารละลายดังนี้

$$\log \frac{P_0}{P} = kbc$$

$$A = kbc$$

ถ้า c มีหน่วยเป็นกรัมต่อลิตร k เรียกว่า แอ็บซอร์บติวิตี (absorptivity หรือ extinction coefficient) แต่ถ้า c มีหน่วยเป็นโมลต่อลิตร k จะถูกเรียกว่า โมลาร์แอ็บซอร์บติวิตี (molar absorptivity, ϵ) และจะมีหน่วยเป็น ลิตร โมล⁻¹ ซม.⁻¹ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ที่ช่วงคลื่นที่กำหนดให้

$$A = \epsilon bc$$

2.4 การวัดแอ็บซอร์เบ้นซ์ของสารละลายแบบลงค์

แอ็บซอร์เบ้นซ์ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่มีสีในสารละลาย ถ้าใช้ความยาวของเซลล์ (b) คงที่ ในทางปฏิบัติค่าแอ็บซอร์เบ้นซ์ของสารละลายที่วัดได้จะรวมถึงปริมาณของแสงที่ดูดกลืนโดยสารรีเอเจนต์ที่เหลือหลังจากปฏิกิริยา (ปกติเราใส่ลงไปมากเกินไปเพื่อแน่ใจว่าสารที่ต้องการวิเคราะห์ทำปฏิกิริยาหายไปเป็นสารที่มีสีหมด) และรวมถึงปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนโดยสารที่เป็นตัวทำละลาย รวมทั้งปริมาณของแสงที่หักเหหายไปอันเนื่องจากการกระทบกับผนังเซลล์ เพื่อป้องกันผลเสียที่เกิดดังกล่าว เราจะทำการวัดสารละลายแบบลงค์ ถ้าเซลล์ที่ใส่สารละลายแบบลงค์และเซลล์ที่ใส่สารละลายเหมือนกัน สารละลายแบบลงค์เป็นสารละลายซึ่งประกอบด้วยตัวทำละลายและสารละลายรีเอเจนต์ต่าง ๆ ที่ยังไม่ใส่สารที่เราต้องการวิเคราะห์ลงไป แอ็บซอร์เบ้นซ์ที่ได้จากสารละลายแบบลงค์นี้ นำไปลบออกจากค่าแอ็บซอร์เบ้นซ์ของสารละลายที่วิเคราะห์ ผลที่ได้จะเป็นค่าแอ็บซอร์เบ้นซ์ของสารที่มีสีที่มีสารที่ต้องการวิเคราะห์เป็นองค์ประกอบ

2.5 เซลล์สำหรับสารละลาย (Optical cell)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซลล์ที่ใช้ในการวัดแอมบอร์แบนซ์ มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า คิวเวทท์ (cuvette) มีความยาวสำหรับแสงผ่านต่างๆ กัน คือ ตั้งแต่ 1 มม. ถึง 10 ซม. เซลล์อาจจะต้องมีจุดปิดในรอยที่ใช้ตัวทำละลายเป็นสารที่ระเหยง่าย เซลล์ที่ทำด้วยแก้วมีใช้สำหรับช่วงคลื่นแสงต่ำถึง 350 นาโนเมตร แต่สำหรับในช่วงของแสงเหนือม่วง แก้วจะดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงเหนือม่วงจึงเปลี่ยนมาใช้เซลล์ที่ทำด้วยซิลิกา (silica) เซลล์ที่ใช้สำหรับสารละลายแบลงค์และสารละลายที่ต้องวิเคราะห์ จะต้องมึลักษณะเหมือนกัน และจะต้องทำความสะอาดทั้งด้านในและด้านนอก โดยเชย่กับสารละลายผงซักฟอกหรือตัวทำละลายอื่น ไม่ควรใช้แปรงลงไปทำความสะอาด เพราะอาจทำให้เซลล์เป็นรอยขีดได้ อย่าใช้มือหรือสารอื่นถูเพราะจะทำให้เป็นรอยโดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านที่แสงผ่าน ถ้าด้านในของเซลล์สกปรก เวลาใส่สารละลายจะทำให้เกิดฟองอากาศ หลังจากใส่สารละลายลงไป ในเซลล์แล้วควรใช้กระดาษทิชชู (tissue) หรือกระดาษเช็ดเลนส์ ค่อย ๆ เช็ดด้านนอกเซลล์ให้แห้ง วางเซลล์ลงในเครื่องมือสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ให้ตรงตำแหน่งที่แสงผ่าน ลักษณะของเซลล์ใส่สารตัวอย่างชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 เซลล์ใส่สารตัวอย่าง (cuvette)

3. การปนเปื้อนไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

ในประเทศไทย เครื่องสำอางประเภทไวท์เทนนิ่ง (whitening) ได้รับความนิยมอย่างมาก ทำให้มีผลิตภัณฑ์เหล่านี้ออกมาวางจำหน่ายในท้องตลาดเป็นจำนวนมาก ซึ่งแต่ละผลิตภัณฑ์ก็มีส่วนประกอบของสารไวท์เทนนิ่งแตกต่างกันไป เช่น วิตามินซี วิตามินอี และกรดเอเอชเอ เป็นต้น ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) เป็นสารไวท์เทนนิ่งชนิดหนึ่งที่มีความสามารถในการยับยั้งกระบวนการสร้างเม็ดสีของผิวหนัง จึงมีผลทำให้ผิวขาวขึ้นได้และได้ผลเร็ว อย่างไรก็ตามไฮโดรควิโนนมีผลข้างเคียงทำให้เกิดการระคายเคืองผิว ผิวมีความไวต่อแสงมากขึ้น เกิดจุดด่างขาวที่หน้า หากใช้ติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเนื้อเยื่อ

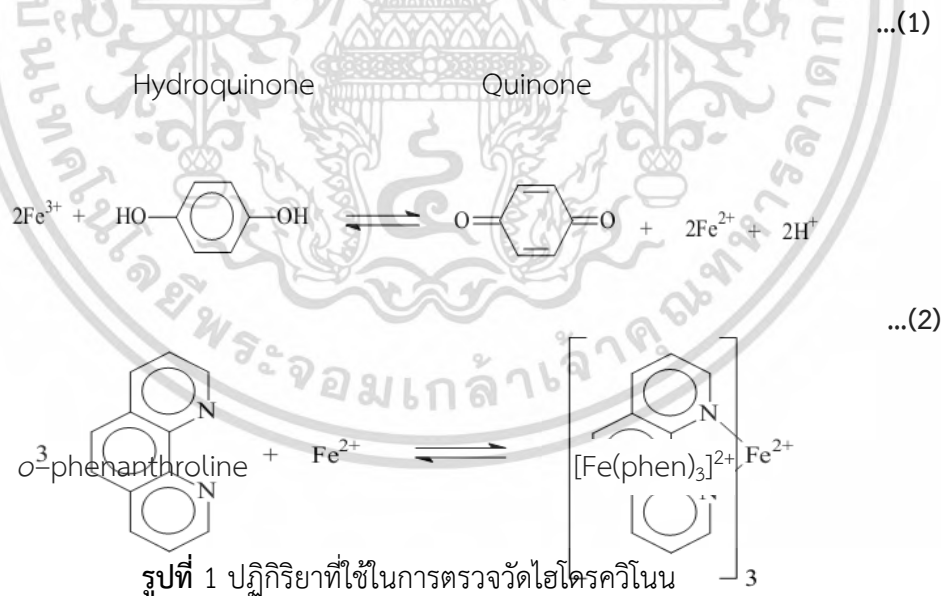
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภายในฉนวนทำให้เกิดเป็นฝ้าขาว และอาจเป็นสารก่อมะเร็งในฉนวนได้ ทำให้หลายประเทศไม่อนุญาตให้มีการใช้ไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

สำหรับประเทศไทย ไฮโดรควิโนนถูกกำหนดเป็นสารต้องห้ามในเครื่องสำอางตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่องกำหนดวัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง (ฉบับที่ 2) ประกาศ ณ วันที่ 30 ธันวาคม พ.ศ. 2554 อย่างไรก็ตามยังคงมีการตรวจพบการปนเปื้อนของไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอางเนื่องจากผู้ผลิตบางรายต้องการลดต้นทุนในการผลิต โดยการเติมวัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น พรอท และไฮโดรควิโนน แทนการใส่สารไวท์เทนนิ่งประเภทวิตามินซี วิตามินอี และเอเอชเอ เนื่องจากสารห้ามใช้ดังกล่าวมีราคาถูกและเห็นผลเร็วกว่า จึงต้องมีการสุ่มตรวจเครื่องสำอางในท้องตลาดจากหน่วยงานของรัฐ เพื่อคุ้มครองความปลอดภัยของผู้บริโภค

4. การหาปริมาณไฮโดรควิโนน โดยอาศัยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมทรี

การตรวจวัดอาศัยปฏิกิริยาการรีดิวซ์ Fe(III) ให้เป็น Fe(II) ด้วยไฮโดรควิโนน จากนั้น Fe(II) ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออร์โธฟีแนนโทรีนเกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีแดงของ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ซึ่งดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นแสง 508 นาโนเมตร ดังนั้นการเกิดสารเชิงซ้อนนี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไฮโดรควิโนน (รูปที่ 1)



5. สารเคมี

1) สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 500 ไมโครโมลต่อลิตร (ห้องปฏิบัติการเตรียมให้)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซั่งไฮโดรควิโนน 0.0554 กรัม ละลายและปรับปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น จะได้สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร จากนั้นปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรที่เตรียมได้ มา 2.50 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรเป็น 50.00 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น

2) สารละลายอะซิเตดบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร พีเอช 3.6 (ห้องปฏิบัติการเตรียมให้)

- สารละลายกรดอะซิติก เข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร

ปิเปตกรดอะซิติกเข้มข้น (99.8%) 2.8 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

- สารละลายโซเดียมอะซิเตด เข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร

ละลาย $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 1.36 กรัม และปรับปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น

ผสมสารละลายกรดและเกลือทั้ง 2 ชนิดข้างต้น ปริมาตร 231.5 และ 18.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ ปรับพีเอชให้ได้ 3.6 ด้วยสารละลายกรดอะซิติกหรือโซเดียมอะซิเตด

3) สารละลายเหล็ก (III) ความเข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร (นักศึกษาเตรียมเอง)

ซั่ง $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 0.6027 กรัม มาละลายและปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายกรด H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร

4) สารละลายออร์โทฟิแนนโทรลีน ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร (นักศึกษาเตรียมเอง)

ซั่งออร์โทฟิแนนโทรลีนจำนวน 2.4778 กรัม มาละลาย และปรับปริมาตรเป็น 250 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายกรด H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร

6. การเตรียมตัวอย่าง

- 1) ซั่งน้ำหนักตัวอย่างครีม 1.xxxx กรัม บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน และละลายด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร
- 2) นำไปอุ่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
- 3) เทสารละลายที่ได้ใส่หลอด centrifuge tube ขนาด 15 มิลลิลิตร และนำไปปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็ว 6000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที
- 4) กรองสารละลายที่ได้ผ่านไนลอนเมมเบรนขนาด 0.22 ไมโครเมตร
- 5) ถ่ายสารละลายที่ได้จากการกรองใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

7. การทดลอง

7.1 การสร้างกราฟมาตรฐานไฮโดรควิโนน

1) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 500 ไมโครโมลต่อลิตร ปริมาตรต่างๆ ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร เพื่อเตรียมให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายเท่ากับ 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 ไมโครโมลต่อลิตร

หมายเหตุ นักศึกษาต้องคำนวณปริมาตรที่จะปิเปตมาเองโดยอาศัยสมการ $C_1V_1 = C_2V_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) ปิเปตสารละลายสารละลายเหล็ก (III) ความเข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร และสารละลายออร์โทฟีแนนโทรลีน ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร มาอย่างละ 2 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรในข้อ 1 แล้วปรับปริมาตรด้วย acetate buffer pH 3.6

3) เขย่าให้เข้ากัน แล้วตั้งทิ้งไว้ 3 นาที

4) ตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่ความยาวคลื่น 508 นาโนเมตร และนำไปสร้างกราฟมาตรฐาน โดยพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (แกน y) และความเข้มข้นของสารมาตรฐานไฮโดรควิโนน (แกน x)

7.2 การหาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

1) ปิเปตสารตัวอย่างเครื่องสำอางปริมาตร 5 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร

2) ปิเปตสารละลายสารละลายเหล็ก (III) ความเข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร และสารละลายออร์โทฟีแนนโทรลีน ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร มาอย่างละ 2 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรในข้อ 1 แล้วปรับปริมาตรด้วย acetate buffer pH 3.6

3) เขย่าให้เข้ากัน แล้วตั้งทิ้งไว้ 3 นาที

4) ตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่ความยาวคลื่น 508 นาโนเมตร จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ ไปเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาเป็นความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน

5) คำนวณหาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง ในหน่วยมิลลิกรัมต่อน้ำหนักครีม 1 กิโลกรัม

8. คำถาม

- 1) เพราะเหตุใดจึงต้องมีการควบคุม pH ของสารละลาย
- 2) จงอธิบายการเตรียมสารละลายแปลงค์สำหรับการทดลองนี้
- 3) จงยกตัวอย่างสารที่อาจเป็นตัวรบกวนต่อการวิเคราะห์นี้

9. เอกสารอ้างอิง

1) Skoog, D. A., West, D. M., Hooler, F. J. and Crouch, S. R., **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 8th ed., Brooks/Cole, a division of Thomson Learning Inc., USA, 2004.

2) Belcher, R. and Stephen, W.I., The determination of small amounts of hydroquinone, **Analyst** (1951) 76, 45–49.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายงานสรุปการเงิน

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่..... 1 มิถุนายน 2560..... ถึงวันที่..... 31 พฤษภาคม 2562.....

สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปิดโครงการ

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ	ค่าใช้จ่ายจากรายงานครั้งก่อน	ค่าใช้จ่ายงวดปัจจุบัน (ปิดโครงการ)	รวมค่าใช้จ่ายสะสมถึงปิดโครงการ	คงเหลือ (หรือเกิน)
งบบุคลากร : ค่าจ้างชั่วคราว	-	-	-	-	-
งบดำเนินงาน					
ค่าตอบแทน	58,400	58,400	-	58,400	0
ค่าใช้สอย	53,000	28,700	24,500	53,200	-200
ค่าวัสดุ	188,600	159,450	31,680	191,130	-2,530
ค่าสาธารณูปโภค	-	-	-	-	-
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์	-	-	-	-	-
รวม	300,000	246,550	56,180	302,730	-2,730

จำนวนเงินที่ได้รับและจำนวนเงินที่ใช้จ่าย

งวดเงินที่ได้รับ	จำนวนเงินที่ได้รับ(บาท)	เมื่อ (ระบุวัน เดือน ปี)
งวดที่ 1	287,920	14/07/2017
งวดที่ 2	12,080	-
เงินฝากเปิดบัญชี	500	21/06/2017
ดอกเบี้ย ครั้งที่ 1	0.03	25/06/2017
ดอกเบี้ย ครั้งที่ 2	322.76	25/12/2017
ดอกเบี้ย ครั้งที่ 3	105.19	25/06/2018
ดอกเบี้ย ครั้งที่ 4	97.51	25/12/2018
รวม	301,025.49	①

งวดที่	จำนวนเงินที่ใช้จ่าย (บาท)	
งวดที่ 1	246,550	
งวดที่ 2	56,180	
ฯลฯ		
รวม	302,730	②

จำนวนเงินคงเหลือ ① - ②-1,704.51..... บาท

*โครงการขอใช้ดอกเบี้ยเพื่อทบรายจ่ายส่วนที่เกิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้วิจัย

1. ประวัติ

ชื่อ-สกุล: นางสาวเสาวภาคย์ ชีราทรง

ตำแหน่งวิชาการ: ผู้ช่วยศาสตราจารย์

สถานที่ทำงาน: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
ปร.ด.	วิทยาศาสตร์เทคโนโลยีศึกษา	มหาวิทยาลัยมหิดล	2553
วท.บ.	เคมี	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	2545

ประสบการณ์วิจัยหรือสาขาที่ชำนาญ

1. Flow-based techniques
2. Method development for food and drug analysis

2. ผลงานวิจัย (ย้อนหลัง 5 ปี)

[1] Sitanurak J, Wangdi N, Sonsa-ard T, **Teerasong S**, Amornsakchai T, Nacapricha D. Simple and green method for direct quantification of hypochlorite in household bleach with membraneless gas-separation microfluidic paper-based analytical device. *Talanta* 2018; 187: 91-98.

[2] Ngermpimai S, Matulakun P, **Teerasong S**, Puangmali T, Kopwitthaya A, Kanokmedhakul S, Sangiamdee D, Chompoosor A. Gold nanorods enhanced resonance Rayleigh scattering for detection of Hg²⁺ by in-situ mixing with single-stranded DNA. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2018; 288: 836-842.

[3] **Teerasong S**, Jinnarak A, Chaneam S, Wilairat P, Nacapricha D. Poly(vinyl alcohol) capped silver nanoparticles for antioxidant assay based on seed-mediated nanoparticle growth. *Talanta* 2017; 170: 193-198.

- [4] Somjid S, Chompoosor A, Kanokmedhakul S, **Teerasong S**. Photoregulation of gold nanoparticles stabilized in a diacetylenic nanocapsule, *Journal of nanomaterials* 2017; Article Number: 2539520.
- [5] Jinnarak A, Anantavichian P, Intanin A, Fungladda S, Choengchan N, Wilairat P, Nacapricha D, **Teerasong S**. Sequential injection for determination of gamma-aminobutyric acid based on its effect on second order light scattering of silver nanoparticles. *Journal of Food Composition and Analysis* 2016; 51: 69-75.
- [6] Trisaranakul W, Chompoosor A, Maneeprakorn W, Nacapricha D, Choengchan N, **Teerasong S**. A Simple and rapid method based on anti-aggregation of silver nanoparticles for detection of Poly(diallyldimethylammonium chloride) in tap water. *Analytical Sciences* 2016; 7: 769-774.
- [7] Jinnarak A, **Teerasong S**. A novel colorimetric method for detection of gamma-aminobutyric acid based on silver nanoparticles. *Sensors and Actuator B: Chemical* 2016; 229: 315-320.
- [8] **Teerasong S**, Sani M, Numsawat P, Martchoo R, Chompoosor A, Nacapricha D. A silver nanoparticle thin film modified glass substrate as a colourimetric sensor for hydrogen peroxide. *Journal of Experimental Nanoscience* 2015; 10: 1327-1335.
- [9] **Teerasong S**, Wattanasin P, Wilairat P, Nacapricha D. A simple method based on one phase measurement for determination of the octanol-water partition coefficient of drugs. *Chiang Mai Journal of Science* 2015; 42: 691-698.
- [10] Wattanasin P, Saetear P, Wilairat P, Nacapricha D, **Teerasong S**. Zone fluidics for measurement of octanol-water partition coefficient of drugs. *Analytica Chimica Acta* 2015; 860: 1-7.