

การใช้ดินสอดแกรไฟต์เป็นอิเล็กโทรดในการตรวจวัดไฮโดรควิโนน  
ในเครื่องสำอางโดยอาศัยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

PENCIL GRAPHITE ELECTRODE FOR THE  
DETERMINATION OF HYDROQUINONE IN COSMETIC BY  
CYCLIC VOLTAMMETRY

ลดาวัลย์      ต้องเคียน  
ลลิต์ภัทร      หมัดล้ง  
วรรษวรรณ      ธนชัยภักดิ์นกุล

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

การใช้ดินสอดแกรไฟต์เป็นอิเล็กโทรดในการตรวจวัดไฮโดรควิโนน  
ในเครื่องสำอางโดยอาศัยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

PENCIL GRAPHITE ELECTRODE FOR THE  
DETERMINATION OF HYDROQUINONE IN COSMETIC BY  
CYCLIC VOLTAMMETRY

ลดาวัลย์	ต้องเคียน
ลลิต์ภัทร	หมัดล้ง
วรรณวรรณ	ธนชัยวิวัฒนกุล

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

PENCIL GRAPHITE ELECTRODE FOR THE  
DETERMINATION OF HYDROQUINONE IN COSMETIC BY  
CYCLIC VOLTAMMETRY

LADAWAN	TONGKIAN
LALIPHAT	MUDLANG
WATSAWAN	THANACHAIPIWATTANAKUL

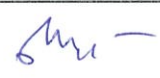


A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2015

หัวข้อโครงการพิเศษ การใช้ดินสอดแกรไฟต์เป็นอิเล็กโทรดในการตรวจวัดไฮโดรควิโนนในเครื่อง  
 สำอางโดยอาศัยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี  
 Pencil Graphite Electrode for The Determination of  
 Hydroquinone in Cosmetic by Cyclic Voltammetry

ชื่อนักศึกษา นางสาวดาววัลย์ ต้องเคียน รหัสนักศึกษา 55050788  
 นางสาวลลิตภัทร หมัดลิ่ง รหัสนักศึกษา 55050790  
 นางสาววรรณวรรณ ธนชัยวัฒนกุล รหัสนักศึกษา 55050795

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
 ภาควิชา เคมี  
 ปีการศึกษา 2558  
 อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.เสาวภาคย์ อีราทรง

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)  
 อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
 (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ณัฐวุฒิ เชิงชั้น ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ กรรมการ	
ผศ.ดร.เสาวภาคย์ อีราทรง กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การใช้ดินสอดแกรไฟต์เป็นอิเล็กโทรดในการตรวจวัดไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอางโดยอาศัยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี		
	Pencil graphite electrode for the determination of hydroquinone in cosmetic by cyclic voltammetry		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวลดาวัลย์	ต้องเคียน	รหัสนักศึกษา 55050788
	นางสาวลลิตภัทร	หมัดลิ่ง	รหัสนักศึกษา 55050790
	นางสาววรรณชรรณ	ธนชัยภวัฒน์กุล	รหัสนักศึกษา 55050795
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)		
ปีการศึกษา	2558		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.เสาวภาคย์	ธีราทรง	

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาไส้ดินสอดเป็นขั้วอิเล็กโทรดเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอางด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดเป็นไส้ดินสอดแกรไฟต์ ซึ่งมีสภาวะการทดลองดังนี้ ใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.8 ถึง 0.8 V เมื่อทำการวิเคราะห์จึงผสมสารละลายไฮโดรควิโนนปริมาตร 10 mL เข้ากับสารละลายบัฟเฟอร์ปริมาตร 10 mL จากการทดลองพบว่า ช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดมี 2 ช่วง คือ ช่วง 0.2 ถึง 50 mM และ 60 ถึง 140 mM มีสมการเชิงเส้นเป็นดังนี้  $\Delta I (\mu A) = 26.21[\text{ไฮโดรควิโนน(mM)}] - 5.1205$  และ  $\Delta I (\mu A) = 6.8911[\text{ไฮโดรควิโนน(mM)}] - 1326.2$  ตามลำดับ ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ 0.02 mM และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) เท่ากับ 0.08 mM ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) มีค่าต่ำกว่าร้อยละ 1 เมื่อนำวิธีที่พัฒนาขึ้นไปตรวจวัดตัวอย่างเครื่องสำอาง จำนวน 9 ตัวอย่าง พบไฮโดรควิโนนทั้งหมด 3 ตัวอย่าง และให้ค่าร้อยละของการคืนกลับอยู่ในช่วง ร้อยละ 90 ถึง 118

คำสำคัญ : ขั้วดินสอดแกรไฟต์, เครื่องสำอาง, ไซคลิกโวลแทมเมทรี, ไฮโดรควิโนน

<b>Special Project Title</b>	Pencil graphite electrode for the determination of hydroquinone in cosmetic by cyclic voltammetry		
<b>Names</b>	Miss Ladawan Tongkian	student ID	55050788
	Miss Laliphat Mudlang	student ID	55050790
	Miss Watsawan Thanachaipiwattanakul	student ID	55050795
<b>Degree</b>	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
<b>Department</b>	Chemistry		
<b>Faculty</b>	Science		
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
<b>Academic Year</b>	2015		
<b>Advisor</b>	Dr.Saowapak	Teerasong	

### Abstract

This project aimed to developed a pencil as an electrode for determination of hydroquinone by cyclic voltammetry (CV). The graphite pencils were used as three type of electrodes. A 0.2 M phosphate buffer at pH ~ 7 was employed for a supporting electrolyte. The CV was run in a potential range of -0.8 to 0.8 V. For analysis, 10 mL volume of hydroquinone was mixed with 10 mL volume of buffer. The results showed that the linearity in ranges of 0.2 to 50 mM and 60 to 140 mM was obtained. The regressions were  $\Delta I (\mu A) = 26.21 [ \text{hydroquinone (mM)} ] - 5.1205$  and  $\Delta I (\mu A) = 6.8911 [ \text{hydroquinone (mM)} ] - 1326.2$ , respectively. The limit of detection (LOD) was 0.02 mM and limit of quantitation (LOQ) was 0.08 mM. The relative of standard deviations (RSD) was less than 1%. The method was applied for analysis of HQ in nine cosmetic samples. It was found that three cosmetic were contaminated with HQ. The recovery was in range of 90% to 118%.

**Keywords :** graphite pencil electrode, cosmetics, Cyclic voltammetry, Hydroquinone

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือจาก ผศ.ดร.เสาวภาคย์ อีราทรง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย ช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการทำวิจัยนี้มาตลอด ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ และ ผศ.ดร.ณัฐวุฒิ เชิงชั้น ซึ่งเป็นคณะกรรมการสอบ ขอขอบพระคุณ นางสาววรรณนิดา ตือขุนทด นักศึกษาปริญญาโทเคมีวิเคราะห์ ผู้ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำและความช่วยเหลือต่างๆ ตลอดระยะเวลาดำเนินงานวิจัย ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในทุกๆ ด้านตลอดการทำวิจัย ขอขอบพระคุณหน่วยวิจัย AACRU และคณะวิทยาศาสตร์ที่อนุเคราะห์เครื่องมือและอุปกรณ์ ห้องปฏิบัติการ ตลอดจนสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ตลอดจนบุคคลในครอบครัวทุกคนซึ่งเปิดโอกาสให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียน และให้กำลังใจเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

คณะผู้จัดทำ

ลดาวัลย์	ต้องเคียน
ลลิตภัทร	หมัดลิ่ง
วรรณวรรณ	ธนชัยวิวัฒน์กุล

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ข
กิตติกรรมประกาศ .....	ค
สารบัญ .....	ง
สารบัญตาราง .....	จ
สารบัญภาพ .....	ฉ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย .....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	2
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	<b>3</b>
2.1 ไฮโดรควิโนน .....	3
2.1.1 ฤทธิ์ของไฮโดรควิโนนต่อผิวหนัง .....	4
2.2 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า .....	6
2.2.1 วิธีโพเทนชิโอเมตริก ( Potentiometric method ) .....	6
2.2.2 วิธีอิเล็กโทรไลติก ( Electrolytic method ) .....	6
2.2.3 วิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า ( Conductometric method ) .....	6
2.2.4 วิธีโวลแทมเมตริก ( Voltammetric method ) .....	7
2.3 โวลแทมเมทรี ( Voltammetry ) .....	7
2.3.1 เซลล์โวลแทมเมทรี .....	9
2.3.2 ไสคลิกโวลแทมเมทรี ( Cyclic Voltammetry : CV ) .....	10
2.3.2.1 รูปแบบค้ำยก (Waveform) .....	10
2.3.2.2 ไสคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram) .....	11
2.3.2.3 เครื่องโพเทนชิโอสแตท .....	12
2.4 วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน .....	12
2.4.1 เทคนิคการแยก (Separation technique) .....	12
2.4.2 เทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry) .....	13
2.4.3 เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical technique) .....	14
2.5 งานวิจัยที่ใช้ดินสอดแกรไฟต์ / คาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้า .....	15
2.6 หลักการในการวิจัยโครงการพิเศษ .....	18
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย</b> .....	<b>19</b>
3.1 สารเคมี .....	19
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	19
3.3 การเตรียมสารละลาย .....	20

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.1 การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1M .....	20
3.3.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานเหล็ก $K_3(Fe(CN)_6)$ เข้มข้น 3 mM ในโพแทสเซียมคลอไรด์ .....	20
3.3.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 50 mM .....	20
3.3.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1,2,6 และ 10 mM และแบลงค์ .....	20
3.3.5 การเตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 1.0 M พีเอช 7.0 .....	20
3.3.6 การเตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 .....	21
3.4 การเตรียมตัวอย่างเครื่องสำอาง .....	21
3.5 การเตรียมไส้ดินสอด่แกรไฟต์ .....	21
3.6 วิธีการทดลอง .....	22
3.6.1 สภาวะควบคุมเครื่องโพเทนชิโอสแตท .....	22
3.6.2 ศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ไส้ดินสอด่เป็นขั้วไฟฟ้า .....	22
3.6.3 ศึกษาค่าพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ .....	22
3.6.4 ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ .....	22
3.6.5 ศึกษาอัตราการสแกน .....	23
3.7 คุณลักษณะของวิธีที่พัฒนาขึ้น .....	23
3.7.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range) .....	23
3.7.2 ความแม่นยำ (Accuracy) .....	23
3.7.3 ความเที่ยง (Precision) .....	24
3.7.4 ขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) .....	24
3.7.5 ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ) .....	24
3.8 วิธีการเปรียบเทียบ (Validation) .....	25
3.8.1 สภาวะควบคุม .....	25
3.8.2 การสร้างกราฟมาตรฐาน .....	25
3.8.3 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง .....	26
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล .....</b>	<b>27</b>
4.1 ศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ไส้ดินสอด่เป็นขั้วไฟฟ้า .....	27
4.2 ผลของค่าพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ต่อการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน .....	27
4.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ต่อการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน .....	28
4.4 ผลการศึกษาปฏิกิริยาบริเวณหน้าขั้วไฟฟ้า .....	29
4.5 ผลของอัตราการสแกนต่อการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน .....	31
4.6 ผลการศึกษาคุณลักษณะของวิธี .....	32
4.6.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง .....	32
4.6.2 ความแม่นยำ .....	33

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.6.1 ความเที่ยงของวิธี .....	35
4.6.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด .....	36
4.6.3 ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ .....	36
4.7 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง .....	37
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>38</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	38
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	38
<b>เอกสารอ้างอิง .....</b>	<b>39</b>

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไฮโดรควิโนน	3
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสร้างเมลานิน	4
รูปที่ 2.3 การยับยั้งเอนไซม์ไทโรซิเนสโดยไฮโดรควิโนน	4
รูปที่ 2.4 ผลของการใช้ไฮโดรควิโนน	5
รูปที่ 2.5 รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมทรี	11
รูปที่ 2.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม	11
รูปที่ 2.7 เครื่องโพเทนชิโอสแตท	12
รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรควิโนน	18
รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะไส้ดินสอดำแกรไฟต์ที่พ่นด้วยอินซูลินเตอร์	21
รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐาน $K_3(Fe(CN)_6)$ ความเข้มข้น 3 mM ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ไส้ดินสอดำเป็นขั้วทำงาน ขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วอ้างอิง และขั้ว Pt เป็นขั้วช่วย	27
รูปที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0, 1, 2, 6, และ 10 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่พีเอช (A) 5.8, (B) 7.0 และ (C) 10.0 อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอดำ	28
รูปที่ 4.3 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิกที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน ( $\Delta I$ ) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0, 1, 2, 6 และ 10 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.01, 0.1, 0.2 และ 0.5 M อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอดำ	29
รูปที่ 4.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 10 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, และ 200 mV/s โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอดำ	30
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 5 mM กับ (A) Scan rate และ (B) scan rate <sup>1/2</sup>	30
รูปที่ 4.6 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน ( $\Delta I$ ) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน A) 50 mV/s B) 100 mV/s C) 150 mV/s D) 200 mV/s ตามลำดับ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอดำ	31

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น : 0, 0.2, 1, 2, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 190, 200, 300, และ 400 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอด	32
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ขั้วทั้งสามเป็นไส้ดินสอด	33

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงการเตรียมสารละลายไฮโดรควิโนน ความเข้มข้นต่างๆ	26
ตารางที่ 4.1 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของการทดลอง	32
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง	34
ตารางที่ 4.3 แสดงสัญญาณที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารละลายแบลงค์และสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 10 mM	35
ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางระหว่างเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ( CV ) และ HPLC	37

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการวิจัย

ปัจจุบันผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางที่ทำให้ผิวขาวนั้นกำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในกลุ่มผู้บริโภคในแถบเอเชียรวมถึงประเทศไทย ทางบริษัทเครื่องสำอางจึงได้ทำการคิดค้นผลิตภัณฑ์เพื่อตอบสนองความต้องการของผู้บริโภคโดยเฉพาะอย่างยิ่งครีมที่ช่วยทำให้ผิวหน้าขาวใส ดังนั้น ปัจจุบันจึงมีผลิตภัณฑ์เหล่านี้วางจำหน่ายอยู่เป็นจำนวนมากทั้งในห้างสรรพสินค้า ร้านค้า หรือแม้กระทั่งตามท้องตลาด ซึ่งในแต่ละผลิตภัณฑ์ก็มีส่วนประกอบสำคัญที่ทำให้ผิวขาวใสแตกต่างกันออกไป แต่กระนั้นก็ยังมิมีผู้ผลิตจำนวนไม่น้อยที่ต้องการให้ผลิตภัณฑ์ของตนนั้นสามารถตอบโจทย์ของผู้บริโภคได้อย่างรวดเร็ว และทันท่วงที จึงได้มีการเติมสารเคมีอันตรายบางตัวลงไปเพื่อช่วยให้เห็นผลลัพธ์ได้ชัดเจนและรวดเร็วมากยิ่งขึ้น ซึ่งหนึ่งในนั้นก็คือสารไฮโดรควิโนน

ไฮโดรควิโนน เป็นสารประเภทไฮดรอกซีฟีนอลเป็นสารเคมีที่นิยมนำมาใช้ในครีมที่ทำให้หน้าขาวเนื่องจากเห็นผลได้รวดเร็วและชัดเจน ไฮโดรควิโนนจะออกฤทธิ์ในการยับยั้งกระบวนการสร้างเม็ดสีของผิวหนัง หรือที่เรียกว่า เมลานิน และยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ไทโรซิเนส (tyrosinase) ซึ่งทำให้การผลิตเม็ดสีน้อยลง และส่วนของไฮโดรควิโนนที่ถูกย่อยสลายก็จะไปยับยั้งการทำงานของเซลล์สร้างเม็ดสีได้อีกจึงส่งผลทำให้ผิวขาวขึ้น การใช้ผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของไฮโดรควิโนนนั้นควรใช้กับผู้ที่มีปัญหาฝ้า หรือรอยต่างดำจากสิวที่รุนแรงและจะต้องมีเปอร์เซ็นต์ของตัวยาที่แน่นอนระบุอยู่นอกจากนี้ควรใช้ในระยะเวลาที่จำกัด ไม่ควรใช้นานเกินไปและไม่ควรหยุดใช้ยาทันที หากใช้ติดต่อกันเป็นเวลานานมากกว่า 6 เดือน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเนื้อเยื่อภายในผิวหนังทำให้เกิดเป็นฝ้าถาวรสีน้ำตาลอมดำได้ ซึ่งอาจเกิดจากการที่ผิวหนังมีการปรับตัวให้สร้างเม็ดสีมากขึ้น รวมทั้งเพิ่มโอกาสเสี่ยงต่อการเป็นมะเร็งผิวหนังด้วย นอกจากนี้ไฮโดรควิโนนเป็นสารที่ทำปฏิกิริยากับแสงแดด ซึ่งหากทายาที่มีส่วนผสมของไฮโดรควิโนนแล้วไม่ทาครีมกันแดด ฝ้าที่เกิดขึ้นอาจดำกว่าเดิมได้

ในปัจจุบันนี้นั้นไฮโดรควิโนนได้ถูกสั่งห้ามใช้ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางที่วางจำหน่ายทั่วไป แต่อย่างไรก็ตามในคลินิกที่จ่ายยารักษาฝ้าโดยแพทย์ ยังสามารถจ่ายให้ผู้ป่วยได้ตามความเหมาะสมตามดุลยพินิจของแพทย์ การใช้ครีมที่มีส่วนผสมของไฮโดรควิโนนที่ไม่ได้อยู่ภายใต้การควบคุมของแพทย์ เช่น การหาซื้อครีมทาฝ้ามาใช้เองอาจก่อให้เกิดอันตรายได้ เพราะผลิตภัณฑ์เหล่านี้มักจะผสมไฮโดรควิโนนในปริมาณสูงกว่าเกณฑ์ที่กำหนด คือ 3-5% (สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา (อย.) กำหนดให้ผสมสารไฮโดรควิโนนในการรักษาฝ้าได้ไม่เกิน 2%) [1] ในสหรัฐอเมริกาได้อนุญาตให้ใช้ไฮโดรควิโนนความเข้มข้นร้อยละ 2 หรือน้อยกว่า ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางที่วางจำหน่ายทั่วไปได้และสามารถวางขายได้โดยไม่ต้องใช้ใบสั่งยาจากแพทย์ แต่ถ้าหากมีความเข้มข้นเกินร้อยละ 2 ต้องมีใบสั่งยาจากแพทย์เท่านั้น [2] แต่สำหรับในประเทศไทย ขณะนี้ถือว่าไฮโดรควิโนนทุกระดับความเข้มข้นจัดเป็นยาและได้ถูกกำหนดเป็นสารห้ามใช้ในผลิตภัณฑ์สำหรับใบหน้าหรือผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางที่วางจำหน่ายทั่วไปตั้งแต่ปี พ.ศ. 2539 ตาม พระราชบัญญัติเครื่องสำอาง พ.ศ. 2535 [3] แต่ก็ยังมีรายงานการตรวจพบสารต้องห้ามในเครื่องสำอางอยู่ต่อเนื่องและมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ

ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการตรวจหาสารต้องห้ามไฮโดรควิโนนเพราะเป็นสารที่มีอันตรายและพบได้อย่างแพร่หลาย โดยอาศัยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) ในการตรวจวัด โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นขั้วดินสอแกรไฟต์ เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย รวดเร็ว และราคาถูก

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการใช้ไส้ดินสอแกรไฟต์เป็นอิเล็กโทรดในการตรวจวัดสารไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง โดยอาศัยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

1.2.2 เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการใช้ไส้ดินสอแกรไฟต์เป็นอิเล็กโทรด เพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนและตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

1.3.2 ศึกษาสถานะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

1.3.3 ศึกษากระบวนการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

1.3.4 นำวิธีที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง ประเภทผลิตภัณฑ์ช่วยให้หน้าขาวใสตามท้องตลาด

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

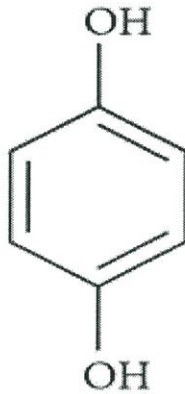
ได้วิธีตรวจวัดหาปริมาณสารไฮโดรควิโนนในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง โดยการใช้ไส้ดินสอแกรไฟต์เป็นขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งสามารถหาซื้อได้ง่ายและราคาถูก แต่ยังคงไว้ซึ่งประสิทธิภาพในการตรวจวัดที่ดี

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) [4]

ไฮโดรควิโนนเป็นสารฟีนอลชนิดหนึ่ง มีชื่อเรียกทางเคมีว่า benzene-1,4-diol มีสูตรโมเลกุล  $C_6H_4(OH)_2$  ลักษณะโครงสร้างทางเคมีเป็น hydroxyl groups สองกลุ่มเชื่อมต่อกับ benzene ring ลักษณะการเชื่อมต่อเป็นแบบพารา แสดงดังรูปที่ 2.1



รูป 2.1 โครงสร้างของไฮโดรควิโนน

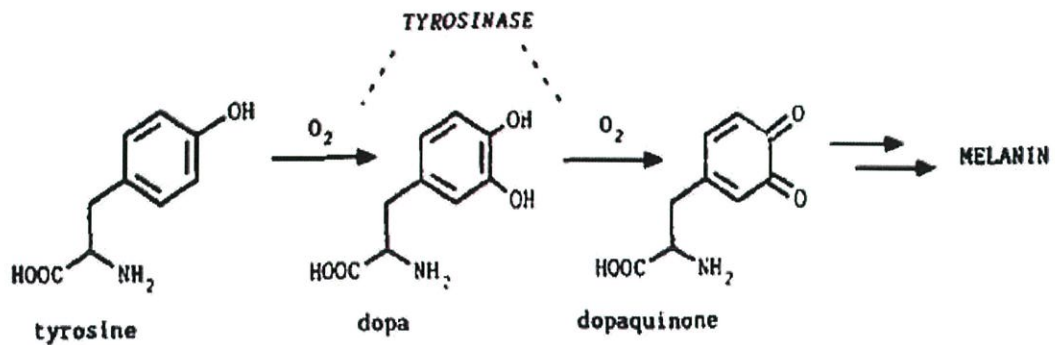
#### คุณสมบัติของสารไฮโดรควิโนน

มวลโมเลกุล	110.1 g/mol
ความหนาแน่น	1.3 g/cm <sup>3</sup> , solid
จุดเดือด	287 °C
จุดหลอมเหลว	172 °C
การละลายน้ำ	5.9 g/100 mL (15 °C)
ความดันไอ	0.00001 mmHg (20 °C)
ความสามารถในการละลาย	ละลายในแอลกอฮอล์และตัวทำละลายที่มีขั้ว

โดยที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ไฮโดรควิโนนมีสถานะเป็นของแข็งสีขาว เนื้อละเอียด ไม่มีกลิ่น ไฮโดรควิโนน เป็นสารเคมีซึ่งเป็นที่นิยมในการนำมาเตรียมครีมที่ทำให้หน้าขาวในอดีต เนื่องจากเห็นผลได้เร็ว ไฮโดรควิโนนออกฤทธิ์โดยการยับยั้งกระบวนการสร้างเม็ดสีของผิวหนัง หรือที่เรียกว่า เมลานิน จึงมีผลทำให้ผิวขาวขึ้น การใช้ผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของไฮโดรควิโนนนั้นควรใช้กับผู้ที่มีปัญหาฝ้า หรือรอยต่างดำจากผิวที่รุนแรงและจะต้องมีเปอร์เซ็นต์ของตัวยาที่แน่นอนระบุอยู่ นอกจากนี้ควรใช้ในระยะเวลาที่จำกัด ไม่ควรใช้นานเกินไป และไม่ควรหยุดใช้ยาทันทีเนื่องจากอาจจะทำให้ผิวคล้ำลงกว่าเดิมได้จากการที่ผิวหนังเร่งผลิตเซลล์เม็ดสีมาทดแทน นอกจากนี้ไฮโดรควิโนนเป็นสารที่ทำปฏิกิริยากับแสงแดด ซึ่งหากทายาที่มีส่วนผสมของไฮโดรควิโนนแล้วไม่ทาครีมกันแดด ฝ้าจะดำกว่าเดิมได้ [5]

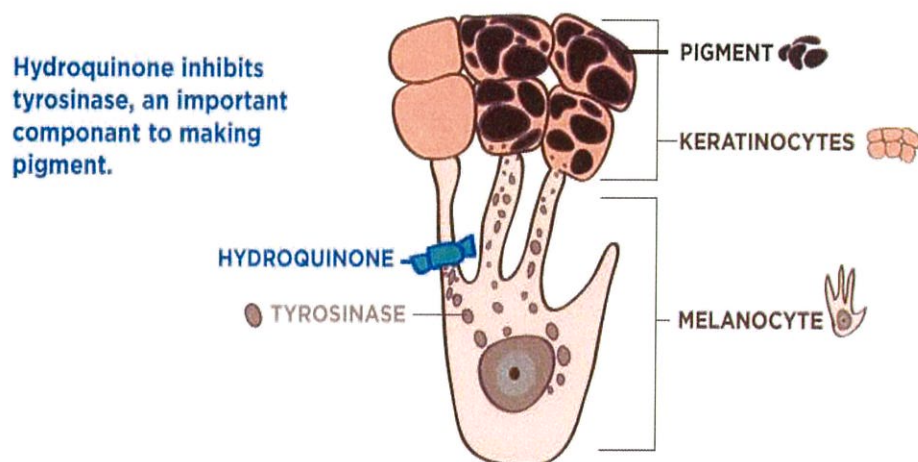
### 2.1.1 ฤทธิ์ของไฮโดรควิโนนต่อผิวหนัง

การออกฤทธิ์ของไฮโดรควิโนน คือ การยับยั้งเอนไซม์ไทโรซิเนส (Tyrosinase enzyme) ซึ่งเอนไซม์ไทโรซิเนสจะเป็นตัวเปลี่ยนไทโรซีน (Tyrosine) ซึ่งเป็นกรดอะมิโนตัวหนึ่งให้กลายเป็นเมลานิน (Melanin) ซึ่งก็คือสีดำที่ทำให้เกิดผิวนั้นเอง โดยการสังเคราะห์เมลานินนั้นจะเริ่มสังเคราะห์ที่ตับ ซึ่งตับจะเปลี่ยนฟีนิลอะลานีน (phenylalanine) ไปเป็นไทโรซีนโดยเอนไซม์ฟีนิลอะลานีนไฮดรอกซิเลส (Phenylalanine hydroxylase) จากนั้นไทโรซิเนสก็จะเปลี่ยนไปเป็นโดพา แล้วเอนไซม์ไทโรซิเนสจะเข้าทำปฏิกิริยาภายในเมลานินไซโตโซมที่อยู่ในเมลานินไซตล์ ขั้นตอนต่อมาโดพาจะถูกออกซิไดส์กลายเป็นโดพาคิวิโนนและกลายเป็นเมลานินในที่สุด [5] แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสร้างเมลานิน [6]

จากที่กล่าวมาไฮโดรควิโนนเป็นสารที่ถูกนำมาใช้ในการรักษาฝ้า จึงเป็นที่นิยมในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางประเภทไวเทนนิ่งช่วยให้ผิวขาวขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งกลไกการออกฤทธิ์ของไฮโดรควิโนนคือการยับยั้งกระบวนการทางเคมีของเซลล์สร้างเม็ดสี (melanocyte) ไปยับยั้งเอนไซม์ไทโรซิเนส (Tyrosinase) ที่ทำหน้าที่ในการสร้างเม็ดสี (melanin) เมื่อปริมาณเม็ดสีลดลง จึงส่งผลให้ผิวขาวขึ้น [7] แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การยับยั้งเอนไซม์ไทโรซิเนสโดยไฮโดรควิโนน [7]

จากกลไกนี้ทำให้สารไฮโดรควิโนนถูกนำมาใช้เป็นยาทารักษาผิวที่เป็นฝ้า กระ และจุดด่างดำ ซึ่งหลังจากนั้นมีสารฟอกสีตัวอื่นหลายตัวที่พัฒนาตามมา แต่ก็ยังไม่เป็นที่นิยมเท่าไฮโดรควิโนนได้ เพราะสารเหล่านั้นฟอกสีได้ไม่เร็วและไม่ชะงัดเท่าไฮโดรควิโนน ซึ่งแพทย์เองยังยอมรับว่า ไฮโดรควิโนนเป็นสารฟอกสีที่ดีตัวหนึ่ง สามารถลดการสร้างสีของเซลล์สร้างสีได้อย่างรวดเร็วมาก โดยเฉพาะถ้านำมาใช้ผสมกับกลุ่มวิตามิน A (Vitamin A) และสเตียรอยด์ (Steroid) ผลลัพธ์ที่ผสมโดยใช้ 3 ตัวนี้จะได้ผลดีมาก เพียงในระยะเวลาไม่เกิน 2 สัปดาห์ ฝ้าจะจางลงแน่นอน แต่การใช้ไฮโดรควิโนน เป็นการได้ที่ไม่คุ้มเสีย ผลเสียของ ไฮโดรควิโนนมีมากและน่ากลัวไม่น้อย โดยเฉพาะเมื่อนำมาผสมกับ Vitamin A และ Steroid ที่เป็นสูตรยอดนิยม ในตำรับยารักษาฝ้า ผลเสียที่ตามมาก่อให้เกิดปัญหา ดังนี้

- 1) เกิดสิว หลายคนที่ยาการรักษาฝ้าจะเกิดสิว
- 2) เกิด Rebound ก็คือการที่ฝ้าดำขึ้นกว่าเดิม ถ้ามีการหยุดทายาอย่างกะทันหัน นั่นเพราะเมื่อทำการยับยั้ง เอนไซม์ไทโรซิเนส โดยการทายาที่มีไฮโดรควิโนนอยู่จะทำให้ไทโรซินเกิดการคั่ง ส่งผลทำให้ทันทีที่หยุดทายากะทันหัน จะด้วยสาเหตุใดก็ตาม (เช่น ลืมทา ยาหมดยังไม่ได้มารับยาต่อ) จะทำให้ไม่มีตัวยับยั้ง เอนไซม์ไทโรซิเนส ประกอบกับไทโรซินที่คั่ง ก็จะถูกเปลี่ยนเป็นเมลานินอย่างรวดเร็วและมากมาย ผลก็คือ ฝ้าจะดำขึ้นกว่าเดิม เพราะฉะนั้นหากมีแพทย์ที่ใชยาตัวนี้ จะเน้นเสมอว่า ห้ามลืมทายา ห้ามหยุดยาเอง ถ้าจะหยุดแพทย์จะค่อยๆ ลดยาให้ ถึงแม้ว่าจะค่อยๆ หยุดยาแล้วก็ตามฝ้าก็มักจะกลับมาดำเหมือนเดิม
- 3) เกิดฝ้าเส้นเลือด (Telangiectatic Melasma) จะเกิดได้ทั้งตัวไฮโดรควิโนนเองและสารที่อยู่ในตำรับยารักษาฝ้า เช่น Vitamin A และ Steroid นอกจากนี้สเตียรอยด์เมื่อทาไปนานๆ ก็จะทำให้เกิดผิวหนังฝ่อด้วย (skin atrophy) อาการของฝ้าเส้นเลือดก็คือจะหน้าแดง เส้นเลือดบนผิวหนังขยายตัว ยิ่งโดนความร้อนหน้าจะยิ่งแดง จึงมักจะเห็นคนที่ทายารักษาฝ้ามาสักระยะหนึ่งจะเริ่มบ่นว่า หน้าแดงง่าย
- 4) เกิด Leukoderma คือเซลล์สร้างสีบริเวณที่ทายาเกิดการตาย เพราะเมื่อเกิดการยับยั้ง tyrosinase enzyme แล้วทำให้ไทโรซิเนสคั่งในเซลล์สร้างสี สารไทโรซิเนสที่มีปริมาณมากจะทำให้เซลล์สร้างสีตายในที่สุด อาการคือผิวขาวเหมือนโดนน้ำร้อนลวก



รูปที่ 2.4 ผลของการใช้ไฮโดรควิโนน [8]

แพทย์จึงเตือนผู้ใช้ผลิตภัณฑ์ที่อาจมีสารไฮโดรควิโนนเป็นส่วนประกอบอยู่ หากยังใช้ผลิตภัณฑ์นั้นอยู่ก็จะต้องประสบปัญหาในบั้นปลาย คือ ไม่หน้าแดงจากฝ้าเส้นเลือด ก็หน้าดำจาก rebound หรือไม่ก็หน้าเป็นรอยต่างขาว (leukoderma) จากเซลล์สร้างสีที่ตาย จึงควรใช้ยาตามคำแนะนำของแพทย์ที่ดูแล หากหยุดยาเมื่อไรผิวก็จะกลับมาดำแบบเดิมอีก [9]

## 2.2 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า [10]

พื้นฐานของเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ โดยวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical cell) ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ กระแส (current) ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) และความต้านทาน (resistance) โดยมีวิธีการสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับวัดค่าทางไฟฟ้าไฟฟ้าได้หลายแบบ จึงทำให้เกิดเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้หลายวิธี และมีชื่อเรียกวิธีการวิเคราะห์นั้นๆ ตามเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ดังต่อไปนี้

### 2.2.1 วิธีโพเทนซิโอเมตริก (Potentiometric method)

วิธีนี้คือ วิธีวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอกที่ไวต่อสปีชีส์ที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือ กัลวานิกเซลล์ การใช้โพเทนซิโอเมตริควงคู่กับไทเทรต เพื่อศึกษาหาจุดยุติของปฏิกิริยาจากการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ทำให้เกิดเทคนิคของการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โพเทนซิโอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric titration)

### 2.2.2 วิธีอิเล็กโทรไลติก (Electrolytic method)

เมื่อประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมีให้เป็นชนิดอิเล็กโทรไลติกเซลล์ จะมีผลทำให้ไอออนของโลหะที่สนใจถูกอิเล็กโทรไลซิส เกิดเป็นโลหะเกาะที่ขั้วแคโทด น้ำหนักของขั้วแคโทดที่เพิ่มขึ้น คือ น้ำหนักของโลหะที่สนใจ การชั่งน้ำหนักของขั้วก่อนทำอิเล็กโทรไลซิสและหลังทำอิเล็กโทรไลซิสทำให้น้ำหนักของโลหะที่สนใจได้ เรียกวิธีนี้ว่า วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก (Electrogravimetric method) ถ้าการวิเคราะห์ทำโดยวัดปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ไปในการทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสจนสมบูรณ์ เมื่อทราบปริมาณไฟฟ้าก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่ถูกอิเล็กโทรไลซิสได้ตามกฎของฟาราเดย์ “ปริมาณไฟฟ้าหนึ่งฟาราเดย์ (96487 คูลอมบ์) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ 1 กรัมสมมูล” วิธีวิเคราะห์นี้เรียกว่า วิธีคูลอมบ์ (Coulometric method)

### 2.2.3 วิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า (Conductometric method)

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีความต้านทานสูง จะนำไฟฟ้าได้ไม่ดี แต่ถ้ามีความต้านทานต่ำจะนำไฟฟ้าได้ดี ค่าความต้านทานของเซลล์ไฟฟ้าเคมีขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายด้วย ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายไม่ได้เจาะจงเฉพาะไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งในสารละลาย ไอออนทุกชนิดที่อยู่ในสารละลายสามารถนำไฟฟ้าได้ ดังนั้น การวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยตรง จึงใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไม่ได้ ต้องใช้ควบคู่กับเทคนิคการไทเทรตศึกษาหาจุดยุติของปฏิกิริยา จึงทำให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ เทคนิคของการวิเคราะห์นี้เรียกว่า คอนดักโตเมตริกไทเทรชัน (Conductometric titration)

### 2.2.4 วิธีโวลแทมเมตริก (Voltammetric method)

อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า (current-voltage) ที่เกิดอิเล็กโทรไลซิสขึ้นที่ขั้วทำงานขนาดเล็กและสารละลายหนึ่งปราศจากการคน พบว่าเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมแก่อิเล็กโทรไลติกเซลล์ จะเกิดกระแสที่มีความสัมพันธ์กับปริมาณของสาร โดยหลักการของโวลแทมเมตริก ถ้าใช้ขั้วทำงานที่มีขนาดเล็กมากๆ (micro-electrode) และเกิดการโพลาไรซ์ได้ง่าย เช่น ขั้วปรอทหยด ทำให้สามารถวัดกระแสเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ วิธีการวิเคราะห์นี้มีชื่อเรียกว่า โพลารอกราฟี (Polarography) ถ้าควบคุมให้เซลล์มีกระแสคงที่แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำงานเทียบกับเวลา คือ วิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โครโนโพเทนชิโอเมตริก (Chronopotentiometry) นอกจากนี้การควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้นโดยหลักการของโวลแทมเมตริกนี้ สามารถทำได้หลายแบบ ทำให้เกิดวิธีวิเคราะห์ขึ้นอีกหลายวิธี เช่น พัลส์โพลารอกราฟี ลิเนียร์สวิตช์โพลารอกราฟี ไชคลิกโวลแทมเมตริก และวิธีสตรipping เป็นต้น

### 2.3 โวลแทมเมตริก (Voltammetry) [11]

โวลแทมเมตริกเป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าชนิดนอนโพเทนชิโอเมตริก (non-potentiometric electroanalysis) หมายถึง กลุ่มของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยความสัมพันธ์ของกระแสกับศักย์ไฟฟ้า (current-voltage) โดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วทำงาน (working electrode) ขนาดเล็กที่มีพื้นที่ผิวเป็นตารางมิลลิเมตร และปราศจากการคนสารละลาย จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสขึ้นเนื่องจากเกิดโพลาไรเซชัน (Polarization) ที่ขั้วทำงานขนาดเล็กนั้น กระแสที่เกิดขึ้นนี้แปรผันโดยตรงกับความเข้มข้น จึงทำให้สามารถนำวิธีนี้มาประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณได้

ตามความเป็นจริงแล้ววิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่า โวลแทมเมตริกได้ถูกนำมาใช้เรียกภายหลัง ในตอนเริ่มต้นนักวิทยาศาสตร์ได้รู้จักใช้เทคนิคและวิธีการที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า ในชื่อที่เรียกว่า โพลารอกราฟี (Polarography) ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1920 ต่อมาได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ใหม่ๆ ขึ้นอีกหลายวิธี โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าเช่นกัน จึงได้รวมเรียกเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์เหล่านี้ว่า โวลแทมเมตริก ซึ่งมีรากศัพท์มาจากคำว่า volt + ampere ดังนั้น วิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โพลารอกราฟี จึงถูกนำมาจัดอยู่ในวิธีโวลแทมเมตริกภายหลัง วิธีโวลแทมเมตริกได้ถูกพัฒนาตลอดเวลา จนสามารถประยุกต์ได้ทั้งคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) และทางปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) ได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ ซึ่งสรุปเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ต่างๆได้ดังนี้

- 1) โพลารอกราฟี (Polarography)
- 2) โวลแทมเมตริก โดยใช้ขั้วของแข็ง (Voltammetry at solid electrode)  
แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ ขั้วของแข็งที่อยู่นิ่ง (Stationary electrode) และขั้วของแข็งที่หมุนได้ (Rotating electrode)
- 3) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารอกราฟี (Differential pulse polarography)
- 4) ลิเนียร์สวิตช์โพลารอกราฟี (Linear sweep polarography)
- 5) เอซีโพลารอกราฟี (AC polarography)
- 6) ไชคลิกโวลแทมเมตริก (Cyclic voltammetry)
- 7) แอนดิกสตรippingโวลแทมเมตริก (Anodic stripping voltammetry)

### 8) โครโนโพเทนซีโอเมทรี (Chronopotentiometry)

ตามที่กล่าวแล้วว่าวิธีโวลแทมเมทรี คือ วิธีวิเคราะห์ชนิดนอนโพเทนซีโอเมตริก ซึ่งแสดงว่าเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ใช้เซลล์ไฟฟ้าอิเล็กโทรไลติกเซลล์ โดยปกติการทำอิเล็กโทรไลซิสสารละลายโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้า ถ้าใช้ขั้วที่มีขนาดใหญ่ทั้งสองขั้ว และมีการคนสารละลายตลอดเวลาในขณะที่ทำอิเล็กโทรไลซิส เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์จนกระทั่งถึงศักย์ไฟฟ้าสลายตัวพบว่ากระแสจะเพิ่มขึ้นเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าโดยไม่จำกัด ถ้าเปลี่ยนสภาวะของการทดลองมาใช้ขั้วทำงานขนาดเล็ก ส่วนขั้วอ้างอิงอีกขั้วหนึ่งเป็นขั้วขนาดใหญ่ โดยปราศจากการคนสารละลาย เมื่อทำการวิเคราะห์โดยวิธีโวลแทมเมทรี พบว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่เซลล์และศักย์ไฟฟ้านั้นยังไม่ถึงศักย์ไฟฟ้าสลายตัว จะมีกระแสเกิดขึ้นจำนวนหนึ่งเรียกว่ากระแสตกค้าง (residual current) ซึ่งเกิดจากไอออนอื่นที่ปนอยู่ในสารละลาย และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์จนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของไอออน ไอออนนั้นจะเริ่มเกิดอิเล็กโทรไลซิส โดยไอออนที่อยู่รอบๆ ขั้วทำงานจะค่อยๆ ถูกรีดิวซ์ ทำให้ความเข้มข้นของไอออนรอบๆ ขั้วต่างจากความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย ทำให้เกิดการแพร่กระจายของไอออนในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณรอบๆ ขั้วที่มีความเข้มข้นต่ำ ทำให้เกิดกระแสเนื่องจากการแพร่ (differential current,  $i_d$ ) เกิดขึ้น ซึ่งอัตราเร็วของการแพร่กระจายจะสัมพันธ์โดยตรงกับกระแสที่เกิดขึ้น ดังนั้น ถ้าอัตราเร็วของการแพร่กระจายสูงกระแสเนื่องจากการแพร่ก็มีค่าสูงด้วย เนื่องจากอัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายกับความเข้มข้นของไอออนรอบๆ ขั้ว ดังนั้น เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์สูงพอที่ทำให้ไอออนรอบๆ ขั้วถูกรีดิวซ์ได้หมด (เข้าใกล้ 0) แสดงว่าอัตราเร็วของการแพร่กระจายจะสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณความเข้มข้นของไอออนในสารละลายเพียงอย่างเดียว หรือแสดงได้ว่ากระแสจากการแพร่จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายนั่นเอง ภายในอิเล็กโทรไลติกเซลล์นอกจากมีกระแสเนื่องจากการแพร่แล้ว ยังมีกระแสเนื่องจากการพา (convection,  $i_c$ ) และกระแสเนื่องจากการไมเกรท (migration,  $i_m$ )

$$i = i_d + i_m + i_c \quad \dots(2.1)$$

เนื่องจากการวิเคราะห์วิธีโวลแทมเมทรี คือ การศึกษาที่เกี่ยวกับกระแสจากการแพร่ ( $i_d$ ) ดังนั้น ต้องพยายามทำให้กระแสอื่นๆ ที่เกิดขึ้นนั้นเกิดให้น้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย กระแสเนื่องจากการพา ( $i_c$ ) เกิดขึ้นได้เมื่อมีการคนสารละลาย ดังนั้น ถ้าสารละลายปราศจากการคนจะทำให้ไม่มีกระแสเนื่องจากการพาเกิดขึ้น ซึ่งได้เน้นไว้ในตอนนั้นแล้วว่าวิธีโวลแทมเมทรีต้องใช้ขั้วทำงานขนาดเล็กและปราศจากการคนสารละลาย ดังนั้น กระแสที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ของโวลแทมเมทรี คือ

$$i = i_d + i_m \quad \dots(2.2)$$

กระแสเนื่องจากการไมเกรทเกิดขึ้นได้เพราะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลายถูกดึงเข้าหาขั้วเพื่อรับอิเล็กตรอนด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction) หรือ ประจุ คือ ขั้วแคโทดจะดึงแคตไอออนเข้าหาขั้ว ส่วนขั้วแอโนดจะดึงแอนไอออนเข้าหาขั้วทำให้เกิดกระแสไมเกรทเพิ่มขึ้น ปริมาณกระแสที่เกิดขึ้นจะอยู่กับความเข้มข้นและความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนนั้นๆ กระแสไมเกรทสามารถถูกทำให้ลดลงได้โดยการเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วย เพื่อเป็นตัวกัน

กลางไม่ให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุขึ้น ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ช่วยจะถูกดึงเข้าหาขั้วแทน แต่ ไอออนนั้นจะไม่ถูกรีดิวซ์หรือเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วเพราะศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วยังไม่สูงพอ จึงทำให้ไม่มีกระแส ไมเกรชั่นเกิดขึ้น ดังสมการ

$$i = i_d \quad \dots(2.3)$$

นั่นคือกระแสที่สนใจในวิธีโวลแทมเมตรี คือ กระแสเนื่องจากการแพร่ ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับ อัตราการเร็วของการแพร่กระจาย อัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนใน สารละลายตามกฎของ Fick (Fick'law) ดังนี้คือ

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} \quad \dots(2.4)$$

เมื่อ D คือ สัมประสิทธิ์ของการกระจาย, C คือ ความเข้มข้น, t คือเวลา และ x คือ ระยะ ระหว่างไอออนในสารละลายที่กระจายสู่ผิวขั้ว เมื่อพิจารณาได้ว่า อัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้น ก็แสดงว่ากระแสเนื่องจากการแพร่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้น

### 2.3.1 เซลล์โวลแทมเมตรี [12]

เซลล์โวลแทมเมตรี มักใช้เรียกเซลล์เคมีไฟฟ้าในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยที่แตกต่างไปจากการทำโพเทนชิโอเมตรี คือตรงส่วนของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทำโวลแทมเมตรี มักประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วยหรือขั้วไฟฟ้าวร่วม จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ และสารอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา มักเรียกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยหรือเกือหนุน (supporting electrode) สารอิเล็กโทรไลต์ช่วยมักใช้ในปริมาณที่มากเกินไป

#### • ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) [13]

จะมีขนาดของขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กเพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารตัวอย่างน้อยๆ ทำให้สามารถเกิดสภาวะโพลาริเซชันตลอดการวิเคราะห์ มักใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม หรือทอง ไพรโรไลติกกราไฟต์ กลาสซีคาร์บอน และผงคาร์บอน 10

#### • ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE)

เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะมีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่แปรเปลี่ยนหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่มีแปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิด้วย ปกติแล้วค่าศักย์ของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้าเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองของวงจร อาจเรียกว่าศักย์ของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์-สัมพันธ์ (Relative potentials) ถ้าขั้วไฟฟ้าตัวหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่รู้ค่าแน่นอนย่อมทำให้สามารถหาค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าที่ต่อในวงจรซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

- ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode: CE)

จะมีคุณลักษณะที่เฉพาะ คือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงานที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ แล้วส่งต่อพลังงานที่รับได้เข้าสู่เครื่องวัดคุม โดยศักย์ไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยมักมีพื้นที่ผิวมากๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ ได้แก่ ลวดแพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม กลาสซีคาร์บอน และกราไฟต์

#### เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical techniques)

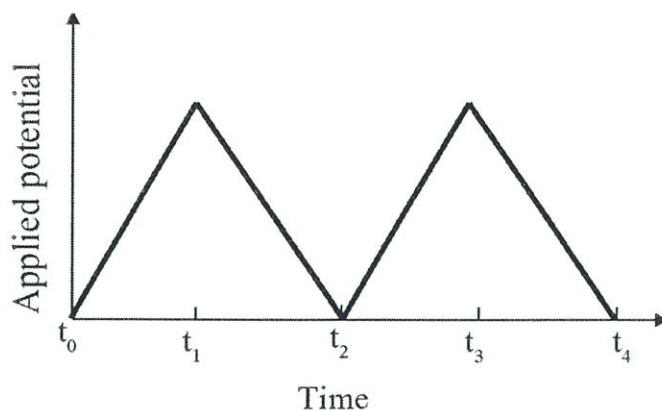
โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีที่เกี่ยวข้องกับการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมได้ จากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้าที่ให้นี้ทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะทำให้สารบางชนิดที่อยู่ในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer reaction) บนผิวของขั้วไฟฟ้าได้ นั่นคือ มีการให้หรือรับอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้ว กระแสที่เกิดขึ้นนี้จะถูกตรวจวัดโดยวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอก ซึ่งขนาดของกระแสมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา

### 2.3.2 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry : CV)

ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) เรียกย่อๆ ว่าเทคนิค CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจกันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ทางด้านสาขาเคมีและสาขาอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้ยังมีการนำมาศึกษาในด้านที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีดอกซ์ (redox process) การเกิดสารตัวกลาง (intermediates) และความคงตัวของสารผลิตภัณฑ์ เป็นต้น ส่วนทางด้านนักเคมีอินทรีย์ได้ใช้เทคนิคนี้ศึกษาปฏิกิริยาทางชีวสังเคราะห์ และปฏิกิริยาที่ให้อนุมูลอิสระและนักเคมีอนินทรีย์ได้ใช้เทคนิคนี้เพื่อหาผลของลิแกนด์ต่อค่าศักย์ของโลหะไอออนตรงกลางในสารประกอบเชิงซ้อน รวมทั้งใช้ศึกษาการเร่งของเอนไซม์

#### 2.3.2.1 รูปแบบศักย์ (Waveform)

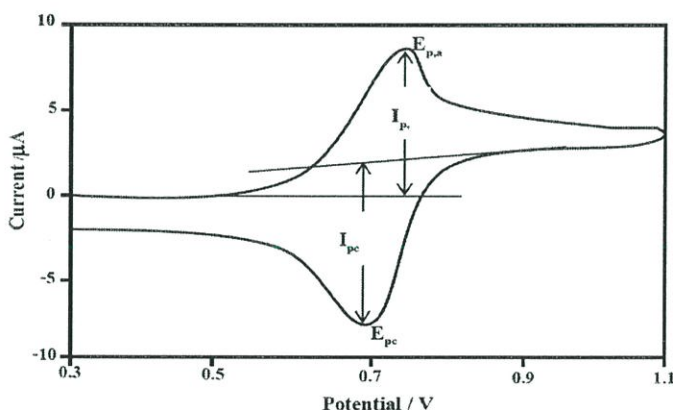
ไชคลิกโวลแทมเมทรีมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นไซเคิลที่มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมไปยังขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่อยู่นิ่งแล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้น ศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานจะถูกควบคุมเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode : SCE) หรือขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ ซิลเวอร์คลอไรด์ (silver/silver chloride) เมื่อพลอตกราฟระหว่างแกนตั้งเป็นศักย์ไฟฟ้าและแกนนอนเป็นเวลา เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์ เมื่อเวลาผ่านไปศักย์ที่ให้จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เรียกศักย์ไฟฟ้านี้ว่า การสแกนไปข้างหน้า (forward scan) เมื่อสแกนไปถึงจุดหนึ่งที่กำหนดไว้ แล้วศักย์ไฟฟ้าก็จะเริ่มลดลงด้วยอัตราการสแกนเท่าเดิมเรียกว่า การสแกนย้อนกลับ (reverse scan) จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นจะได้เป็นหนึ่งไซเคิลดังภาพ ไซเคิลที่สองก็จะเริ่มเหมือนกับศักย์ไฟฟ้าที่หนึ่งทุกประการ



รูปที่ 2.5 รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมทรี

### 2.3.2.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram)

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้จากกระแสที่ชั่วไฟฟ้าใช้งานในระหว่างการสแกนศักย์ เมื่อนำมาพลอตกราฟระหว่างกระแส (แกนตั้ง) กับศักย์ไฟฟ้า (แกนนอน) จะได้ดังรูปที่ 2.6 เมื่อพิจารณาพีคด้านบนจากจุดยอดของพีคลากเส้นมาตัดแกนศักย์จะได้ตำแหน่งศักย์ของพีคทางด้านพีคแอนอดิก (anodic peak potential) หรือ  $E_{pa}$  ซึ่งมีค่าเป็นบวก ในทำนองเดียวกันพีคด้านล่างเป็นกระแสแคโทดิก หรือ  $E_{pc}$  (cathodic peak potential) ส่วนความสูงของพีคทางด้านบนคือกระแสของพีคแอนอดิก (anodic peak current),  $i_{pa}$  และความสูงของพีคด้านล่างเป็นกระแสของพีคแคโทดิก (cathodic peak current),  $i_{pc}$  ซึ่งกระแสของพีคจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร และตำแหน่งศักย์ของพีคเป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละตัวเหมือนกับเทคนิคอื่นๆ



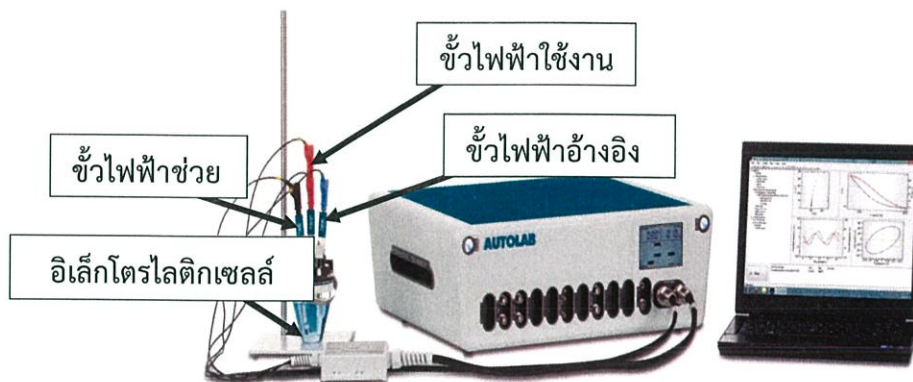
รูปที่ 2.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

พารามิเตอร์ที่สำคัญในไซคลิกโวลแทมโมแกรมคือ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด ( $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ) และกระแสสูงสุด ( $i_{pc}$ ,  $i_{pa}$ ) ของสัญญาณแบบแคโทดิกและแอนอดิก หากปฏิกิริยาที่สารออกซิเดนต์รับอิเล็กตรอนหรือเกิดปฏิกิริยารีดักชัน มีอัตราเร็วเท่ากับสารรีดิวซ์ให้อิเล็กตรอน หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเรียกปฏิกิริยาแบบนี้ว่า เป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบย้อนกลับได้ (electrochemically reversible) พบว่าระยะห่างระหว่างพีค (peak separation) จะมีค่าเท่ากับ  $\Delta E_p$  ดังสมการ

$$\Delta E_p = [E_{pa} - E_{pc}] = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad \dots(2.5)$$

ในปฏิกิริยาแบบสามารถย้อนกลับได้ ถ้าทำการศึกษาที่ 25 °C ด้วยจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ  $n$  พบว่า  $E_p$  จะมีค่าเท่ากับ 0.0592/nV หรือประมาณ 60 mV ต่อหนึ่งอิเล็กตรอนสำหรับในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (irreversibility) ซึ่งมีอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ค่อนข้างช้า จะพบว่ามีค่า  $\Delta E_p > 0.0592/n$  V หรือโดยประมาณเท่ากับ 70 mV ต่อหนึ่งหน่วยอิเล็กตรอน

### 2.3.2.3 เครื่องโพเทนชิโอสแตท



รูปที่ 2.7 เครื่องโพเทนชิโอสแตท [14]

หลักการทำงานของเครื่องโพเทนชิโอสแตท ประยุกต์มาจากสมการของเนินส์ โดยวัดค่าแรงขับเคลื่อนไฟฟ้า (Electromotive force, emf) หรือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยต่อเข้ากับแหล่งจ่ายศักย์ไฟฟ้า ก็คือ เครื่อง Potentiostat โดยขั้วไฟฟ้าที่ใช้มี 3 ส่วนดังนี้ [15]

- 1) Reference electrode (ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง)
- 2) Counter electrode (ขั้วไฟฟ้าช่วย)
- 3) Working electrode (ขั้วไฟฟ้าใช้งาน)

ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้ขั้วทั้งสามเป็นขั้วใส่ดินสอดทั้งสามขั้วในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอางโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี่ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท

## 2.4 วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนน

### 2.4.1 เทคนิคการแยก (Separation technique)

Alberto Chisvert et. al. (2010) [16] เสนอวิธีการวิเคราะห์สารที่มีฤทธิ์ทำให้ผิวขาวในเครื่องสำอาง ได้แก่ กรดโคจิก กรดอะซาลิก และอาร์บูติน ซึ่งจัดเป็นสารที่ได้รับอนุญาตให้ใช้เป็นเครื่องสำอางได้ตามกฎหมาย รวมทั้งวิเคราะห์สารที่ไม่ได้รับอนุญาตให้ใช้เป็นเครื่องสำอางด้วย ได้แก่ รีซอร์ซินอล และ ไฮโดรควิโนน ซึ่งวิธีการวิเคราะห์นี้จะอาศัยหลักการของ Gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) ซึ่งจะสามารถระบุสารต่างๆ ได้จาก mass spectra และค่า retention time เนื่องจากสารที่ต้องการวิเคราะห์มีค่าการระเหยกลายเป็นไอต่ำ จึงต้องทำอนุพันธ์ก่อนฉีดเข้าสู่ระบบ GC โดยใช้ N,O-bis-(trimethylsilyl) -trifluoroacetamide (BSTFA) ที่มีไตรเมทิลคลอโรซิลเลน (trimethylchlorosilane) เข้มข้นร้อยละ 1 ในสถานะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดไฮโดรควิโนนมีขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.2 µg/mL

Wenhui Gao et. al. (2011) [17] ร่วมกันพัฒนาเทคนิค high performance liquid chromatography (HPLC) สำหรับวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน, ฟีนอล และสารกันบูดทั้ง 6 ชนิดในเครื่องสำอาง ใช้การแยกระบบ Reversed-Phase ซึ่งได้ปรับอัตราส่วนของเฟสเคลื่อนที่ในขั้นตอนการแยกที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ เมทานอล 60 % และ น้ำ 40 % โดยปริมาตรต่อปริมาตร เฟสคงที่เป็น C-18 column ขนาด 100 mm x 2.1 mm และเฟสเคลื่อนที่เป็นสารละลายผสมระหว่างเมทานอล และแอมโมเนียมฟอสมาทความเข้มข้น 0.05 M พีเอช 3.0 ในสภาวะของการทดลองที่เหมาะสมจะให้ช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.5 – 200 µg/mL และขีดจำกัดของการตรวจวัด (Detection limit) เท่ากับ 0.05 – 1.0 µg/mL

Saima Siddique et. al. (2012) [18] ศึกษาการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนที่มีในตัวอย่างเครื่องสำอาง 22 ตัวอย่าง โดยทำคุณภาพวิเคราะห์ด้วย Thin layer chromatography (TLC) และปริมาณวิเคราะห์ด้วย High performance liquid chromatography เริ่มทำการทดลองโดยการสกัดไฮโดรควิโนนออกจากตัวอย่าง โดยใช้สารละลายเอทานอลเข้มข้นร้อยละ 96 เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย TLC พบว่า ในตัวอย่างเครื่องสำอาง 22 ตัวอย่าง พบว่ามีไฮโดรควิโนนเป็นส่วนประกอบทั้งหมด 11 ตัวอย่าง หลังจากนั้นนำตัวอย่างเครื่องสำอางที่พบไฮโดรควิโนนไปทำการวิเคราะห์ด้วย HPLC พบว่า มีไฮโดรควิโนนประกอบอยู่ร้อยละ 0.002 ถึง 0.092

Aung Myo Htet et. al. (2016) [19] ศึกษาการหาปริมาณไฮโดรควิโนน และ กรดเรติโนอิก ในเครื่องสำอางด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้เฟสเคลื่อนที่เป็นเมทานอล:น้ำ:กรดแอสซิดิก ในอัตราส่วน 95:5:0.15 (v/v/v) ค่าพีเอช 5.2 กำหนดอัตราการไหลของสารเท่ากับ 0.5 mL/min ปริมาณสารใช้ในการวิเคราะห์ 10 µL ในสภาวะที่เหมาะสมจะมีขีดจำกัดของการตรวจวัดสำหรับหาปริมาณไฮโดรควิโนนเท่ากับ 0.03 µg/mL และให้ช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 1-9 µg/mL

#### 2.4.2 เทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry)

Pengjuan Ni et. al. (2015) [20] ร่วมกันทำไบโอเซนเซอร์ที่เป็น carbon dots ซึ่งใช้ในการหาปริมาณของไฮโดรควิโนน พบว่า การวาวแสงของ carbon dots จะลดลง เมื่อปริมาณของไฮโดรควิโนนเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกลไกของการบดบัง ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจะมีขีดจำกัดของการตรวจวัดต่ำกว่า 0.1 µg/mL

Mohamed R. Elghobashy et. al. (2016) [21] ศึกษาวิธีการหาปริมาณของไฮโดรควิโนน, 1,4 benzoquinone, เมทิลพาราเบน, และเตรติโนอิน ด้วย Spectrophotometric successive ratio subtraction method ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้สำหรับการหาปริมาณสารในน้ำหอมและยา โดยจะศึกษาที่สเปกตรัมของสารแต่ละตัว สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอันดับที่ศูนย์ (zero order absorption spectra) ของไฮโดรควิโนน, 1,4 benzoquinone, เมทิลพาราเบน และเตรติโนอิน เท่ากับ 293, 245, 255.2 และ 245 nm ตามลำดับ ในสภาวะที่เหมาะสมจะได้ช่วงความเป็นเส้นตรงสำหรับการตรวจวัดไฮโดรควิโนน, 1,4 benzoquinone, เมทิลพาราเบน และเตรติโนอิน อยู่ในช่วง 4.00-46.00, 0.60-5.20, 1.00-7.00 และ 1.00-7.00 µg/mL ตามลำดับ

### 2.4.3 เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical technique)

Mohammad Rafiee, Davood Nematollahi (2007) [22] ศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของ p-benzoquinone (Q), hydroquinone (H<sub>2</sub>Q) และสารเชิงซ้อน quinhydrone (QH) ในสารละลายที่ไม่มีคุณสมบัติเป็นบัฟเฟอร์ จากผลการทดลองพบว่า ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของไฮโดรควิโนนจะแตกต่างจากศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของควิโนนอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เมื่อควิโนนมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เกิดรีดักชันฟลักใหม่ตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าเลื่อนไปทางบวกเพิ่มขึ้นจากเดิม โดยความกว้างของฟลักจะขึ้นอยู่กับค่าการแตกตัวของกรดและความสูงของฟลักแปรผันตามความเข้มข้นของกรด ในทำนองเดียวกัน เมื่อความเป็นเบสของสารละลายเพิ่มขึ้น จะเกิดฟลักออกซิเดชันใหม่ของไฮโดรควิโนนที่ตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าเลื่อนไปทางลบมากขึ้น ความกว้างของฟลักขึ้นอยู่กับค่าการแตกตัวของเบสและความสูงของฟลักแปรผันตามความเข้มข้นของเบส สำหรับงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงระบบของสารละลายที่ใช้ไม่จำเป็นต้องมีคุณสมบัติเป็นบัฟเฟอร์ โดยสามารถใช้สารที่ไม่ตอบสนองต่อไฟฟ้าในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าได้ เช่น HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, หรือ CH<sub>3</sub>COOH

Qiaohui Guo et. al. (2012) [23] ศึกษาการตรวจวัดไฮโดรควิโนนและแคทีคอลในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ที่ความเข้มข้น 0.1 M พีเอช 7.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า electrospun carbon nanofiber-modified carbon paste electrode (ECF-CPE) ตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี สามารถเตรียม ECF ที่จะใช้ปรับปรุงขั้วไฟฟ้า carbon paste ได้จากเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) และกระบวนการทางความร้อน หลังจากนั้นนำมาตรึงลงบนพื้นผิวของ carbon paste electrode เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่าง bare CPE electrode กับ ECF - CPE พบว่า ขั้วไฟฟ้า ECF-CPE ให้สัญญาณของฟลักที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ dihydroxybenzene isomers ที่สูงกว่า และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างฟลักที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันลดลง จากเทคนิค CV และ DPV แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นมาในการตรวจวัดไอโซเมอร์ทั้งสองชนิดด้วยสองเทคนิคนี้ได้ ทำการทดลองภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจะได้ขีดจำกัดของการตรวจวัดแคทีคอลและไฮโดรควิโนนเท่ากับ 0.2 และ 0.4 μM (S/N = 3) ตามลำดับ และช่วงของการตรวจวัดเท่ากับ 1-200 μM เมื่อนำวิธีนี้ไปประยุกต์กับตัวอย่างจริงพบว่าให้ค่า recovery ที่สามารถเชื่อถือได้ ดังนั้นวิธีการตรวจวัดนี้เป็นวิธีที่น่าสนใจและมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดสูงสามารถนำไปพัฒนาเพื่อใช้ในการตรวจวัดสารอื่นๆ ได้ต่อไป

A.T. Ezhil Vilian et. al. (2014) [24] พัฒนาขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อใช้สำหรับหาปริมาณของไฮโดรควิโนนและแคทีคอล โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV) และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (Differential pulse voltammetry, DPV) ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม เมื่อเปรียบเทียบทั้ง 2 วิธีพบว่า DPV แสดงฟลักสัญญาณของไฮโดรควิโนนและแคทีคอลที่ชัดเจนมากกว่า และสามารถตรวจวัดได้ไวกว่า จึงเลือกใช้ DPV ในการหาปริมาณไฮโดรควิโนนและแคทีคอล เมื่อศึกษาความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linear relationship) ระหว่างสัญญาณและความเข้มข้นของสารทั้งสองตัว โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่พัฒนาขึ้นจาก glassy carbon (GCE) ที่ปรับปรุงด้วย Pt/ZrO<sub>2</sub>-RGO พบว่า กระแสที่ยอดคาโทดิก (cathodic peak current) ของไฮโดรควิโนนเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรควิโนนเพิ่มขึ้น ภายใต้สภาวะของการทดลองที่เหมาะสมจะมีช่วงความเป็นเส้นตรงของไฮโดรควิโนนในช่วง 1-1000 μg/mL และมีขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.4 μM ในสภาวะการทดลองเดียวกัน พบว่า

กระแสที่ยอดแอโนดิก (anodic peak current) ของแคทีคอลจะแปรผันตามความเข้มข้นของแคทีคอล ช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 1-400  $\mu\text{M}$  และมีขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.4  $\mu\text{M}$  สำหรับผลการพัฒนาขั้วไฟฟ้า glassy carbon ที่ปรับปรุงด้วย Pt/ZrO<sub>2</sub>-RGO นั้น ถือว่าประสบความสำเร็จในการหาปริมาณของไฮโดรควิโนนและแคทีคอลในตัวอย่างไม่เสีย เนื่องจากร้อยละค่าคืนกลับอยู่ในเกณฑ์ที่น่าพึงพอใจ ซึ่งอาจนำไปประยุกต์ใช้ในเทคนิคเคมีไฟฟ้าอื่นต่อไป

Jian Zhou et. al. (2015) [25] ร่วมพัฒนาเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าที่พัฒนาจาก Cu-MOF-199 [Cu-MOF-199 = Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylic acid)] และ SWCNTs สำหรับวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนและแคทีคอล ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาสร้างขึ้นจากการเคลือบ SWCNTs ลงบน glassy carbon electrode และนำมาชุบด้วย Cu-MOF-199 อีกทีหนึ่งด้วยกระบวนการชุบด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) การตรวจวัดทางเทคนิค Cyclic voltammetry, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), และ Scanning electron microscopy (SEM) จะอาศัยคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและลักษณะพื้นผิวของเซนเซอร์ที่เตรียมขึ้นมา เนื่องจาก SWCNTs และ Cu-MOF-199 มีคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี จึงส่งผลให้สัญญาณของกระแสที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรควิโนนและแคทีคอลเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ภายใต้สภาวะของการทดลองที่เหมาะสม จะได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไฮโดรควิโนนและแคทีคอลเท่ากับ 0.1-1453  $\mu\text{mol/L}$  ( $R^2=0.9999$ ) และ 0.1-1150  $\mu\text{mol/L}$  ( $R^2=0.9990$ ) ตามลำดับ ขีดจำกัดของการตรวจวัดไฮโดรควิโนนและแคทีคอลเท่ากับ 0.08 และ 0.1  $\mu\text{mol/L}$  ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นให้ผลที่มีความแม่นยำสูงและปราศจากตัวรบกวนใดๆ เมื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนและแคทีคอลในตัวอย่างเป็นจริง

Jantima Upan et. al. (2016) [26] พัฒนาเซนเซอร์ตรวจวัดทาง Flow injection amperometric (FI-Amp) เพื่อหาปริมาณไฮโดรควิโนน อาศัยการนำ screen printed carbon electrode (SPCE) มาพัฒนาร่วมกับวัสดุนาโนชนิดต่างๆ เพื่อเพิ่มความไวในการวิเคราะห์ควิโนน เมื่อนำขั้ว SPCE มาพัฒนาร่วมกับคาร์บอนนาโนทิวบ์จะอาศัยการตรวจวิเคราะห์ที่คาร์บอนนาโนทิวบ์ถ่ายโอนให้ควิโนน พบว่า มีค่า reproducibility (n=9) และค่า repeatability (n=111) เท่ากับ 4.4% และ 3.6% RSD ตามลำดับ ในงานวิจัยนี้ใช้ขั้วไฟฟ้า SPCE ที่ถูกพัฒนาร่วมกับคาร์บอนนาโนทิวบ์ และใช้คอลัมน์เอนไซม์ เพื่อวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน ในระบบ FI-Amp ในส่วนคอลัมน์สร้างจากเอนไซม์แลคเคสตรึงบนซิลิกาเจล ซึ่งอาศัยการเกิดครอสลิงค์ด้วย glutaraldehyde และบรรจุลงในคอลัมน์ คอลัมน์เอนไซม์แลคเคสที่มีประสิทธิภาพสูงจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรควิโนน โดยจะรีดิวซ์ไฮโดรควิโนนไปเป็นควิโนน ซึ่งจะถูกรวบรวมด้วยระบบแอมเพอโรเมตริกต่อไป ปัจจัยที่มีผลต่อการตอบสนองของเซนเซอร์

## 2.5 งานวิจัยที่ใช้ไส้ดินสอดำ / คาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้า

Binesh Unnikrishnan et. al. (2012) [27] ทำการศึกษาการตรวจวัดแคทีคอลและไฮโดรควิโนนด้วยขั้วไฟฟ้า glassy carbon electrode ที่ปรับปรุงด้วยอนุภาค Pt - MnO<sub>2</sub> เมื่อศึกษารูปร่างลักษณะของ Pt และ MnO<sub>2</sub> ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และ energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) พบว่า อนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม ผลการทดลองจากเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) แสดงให้เห็นว่า อนุภาคแพลทินัมใน

แผ่นฟิล์ม Pt-MnO<sub>2</sub> ช่วยให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก MnO<sub>2</sub> ไปยัง GCE สะดวกยิ่งขึ้น เนื่องจากอนุภาคของแพลททินัมช่วยลดค่าความต้านทานการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของแผ่นฟิล์ม จึงนำแผ่นฟิล์ม Pt-MnO<sub>2</sub> ไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาแคทีคอลและไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและดิฟเฟอร์เรนเชียลสแควร์โวลแทมเมตรี ทำการตรวจวัดสารผสมระหว่างไฮโดรควิโนนและแคทีคอลที่ความเข้มข้นเท่ากันในสารละลายบัฟเฟอร์ พีเอช 7.0 พบว่า จะเกิดพีคที่ศักย์ไฟฟ้า 0.12 V เมื่อทำวิเคราะห์แคทีคอลและไฮโดรควิโนนพร้อมกันโดยใช้เทคนิค DPV ในสภาวะของการทดลองที่เหมาะสมจะได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดแคทีคอลเท่ากับ 15  $\mu$ M - 0.447 mM และไฮโดรควิโนนเท่ากับ 3  $\mu$ M - 0.481 mM นอกจากนี้ยังตรวจพบไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีมไวท์เทนนิ่งอีกด้วย จากผลการทดลองนี้พบว่า แผ่นฟิล์ม Pt-MnO<sub>2</sub> เหมาะจะนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าและการวิเคราะห์ทางไฟฟ้า

Hui-Lin Guo et. al. (2014) [28] พัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนด้วยไพริดีนและไนโตรเจน (pyridine-NG) เพื่อวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนและแคทีคอลในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ ที่ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 5.5 ภายใต้สภาวะของการทดลองที่เหมาะสมช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไฮโดรควิโนนและแคทีคอลเท่ากับ 5-200  $\mu$ M ขีดจำกัดของการตรวจวัดไฮโดรควิโนนและแคทีคอลเท่ากับ 0.38  $\mu$ M และ 1  $\mu$ M (S/N=3) ตามลำดับ สำหรับผลการพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่ประสบความสำเร็จเนื่องจากผลการทดลองที่ได้มีความแม่นยำและถูกต้องสูง คุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมของขั้วไฟฟ้า pyridine-NG เป็นผลมาจากการเกิด  $\pi$ - $\pi$  interactions ระหว่างวงเบนซีนของแคทีคอลกับชั้นกราฟีน, เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลไฮโดรควิโนนกับกราฟีนและอะตอมไนโตรเจนของไพริดีนกับกราฟีน, และโดยเฉพาะอย่างยิ่งการกระจายตัวของกลุ่ม  $\pi$  electron ใน pyridinic-NG เมื่ออยู่ในสภาวะกรด

Yezhen Zhang et. al. (2015) [29] ร่วมกันพัฒนาขั้วไฟฟ้ากราฟีนที่ปรับปรุงคุณสมบัติด้วยโบรอน (BG) โดยใช้วิธีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงเคลือบลงบนผิวของขั้วไฟฟ้าที่ต้องการใช้งาน คุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น จะขึ้นอยู่กับอะตอมของโบรอนที่อยู่บนโครงสร้างของกราฟีน ซึ่งมีอยู่ถึงร้อยละ 1.4 นำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นนี้ไปหาปริมาณของไฮโดรควิโนนและแคทีคอล โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้ากราฟีนแบบดั้งเดิม (PG) กับขั้วไฟฟ้ากราฟีนที่ปรับปรุงด้วยโบรอน (BG) พบว่า ขั้วที่พัฒนาขึ้นมีคุณสมบัติทาง electrocatalytic-activity ที่ดีกว่า เป็นผลมาจากโบรอนที่นำมาปรับปรุงมีโครงสร้างที่เฉพาะ และคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่เป็นเอกลักษณ์ ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไฮโดรควิโนนและแคทีคอล เมื่อทำการทดลองภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ช่วงความเป็นเส้นตรงของไฮโดรควิโนนและแคทีคอลจะอยู่ในช่วง 5-100  $\mu$ M และ 1-75  $\mu$ M ตามลำดับ ขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.3 และ 0.2  $\mu$ M ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถตรวจวัดไฮโดรควิโนนและแคทีคอลในปริมาณที่ต่ำได้ ส่งผลให้วิธีนี้เป็นวิธีที่มีความจำเพาะเจาะจงและมีความไวในการวิเคราะห์สูง

Hoda Soltani et. al. (2016) [30] พัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ที่ใช้อนุภาคนาโนของนิกเกิลออกไซด์ (NiO/NPs) และ 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMITFB) เพื่อใช้สำหรับวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในปริมาณต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์เปล่า พบว่า ขั้วที่พัฒนาขึ้นให้สัญญาณไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรควิโนนที่เพิ่มขึ้น 2.5 เท่า

จากเดิม ในสภาวะการทดลองที่เหมาะสมเมื่อตรวจวัดด้วย Square wave voltammetry (SWV) จะได้ช่วงความเป็นเส้นตรงและขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.1-500  $\mu\text{M}$  และ 0.05  $\mu\text{M}$  ตามลำดับ

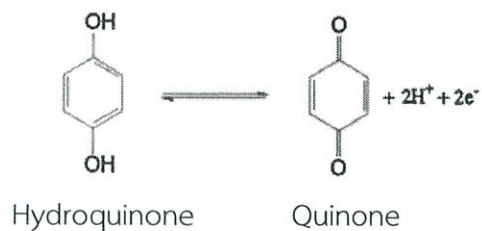
เอกราช ตาแก้ว และ รัศมี ชัยสุขสันต์ (2014) [31] รวบรวมผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำไส้ดินสอดแกรไฟต์มาทำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยกล่าวถึงประวัติความเป็นมาของดินสอด ลักษณะรูปแบบของการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าจากดินสอด เพื่อการนำไปใช้ในวิธีวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าสำหรับสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และสารชีวโมเลกุลของตัวอย่างต่างๆ ในช่วงเวลาสามทศวรรษที่ผ่านมา

Cansu Altay et. al. (2015) [32] ศึกษาอันตรกิริยาทางเคมีไฟฟ้าระหว่าง Temozolamide และกรดนิวคลีอิก โดยใช้ขั้วไส้ดินสอดแกรไฟต์ สำหรับ Temozolamide (TMZ) จัดเป็นยาต้านมะเร็งที่ใช้สำหรับรักษาเนื้องอกสมองในผู้ใหญ่และรักษามะเร็งผิวหนัง อันตรกิริยาของสารชีวโมเลกุลระหว่าง TMZ และ DNA ถูกนำมาศึกษาเป็นครั้งแรกสำหรับการศึกษาดูด้วยขั้วไส้ดินสอดแกรไฟต์ร่วมกับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ต้องกำหนดขอบเขตของพื้นผิวสำหรับการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง TMZ และกรดนิวคลีอิกชนิดต่างๆ ทำการตรวจวัดสัญญาณที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ TMZ, กวานีน และอะดีนีนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแควร์โวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไส้ดินสอดแกรไฟต์ หลังจากนั้นนำสัญญาณที่ได้ทำการวิเคราะห์ผล ขีดจำกัดของการตรวจวัดจะขึ้นอยู่กับสัญญาณที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ TMZ นอกจากนี้ยังใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและ Electrochemical impedance spectroscopy ตรวจวัดอันตรกิริยาระหว่าง TMZ และ DNA อีกด้วย

Akkapol Suea-Ngam et. al. (2015) [33] นำเสนอการประยุกต์ใช้เทคนิค droplet-based microfluidics ร่วมกับ chronoamperometric detection โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็น chip-based carbon paste electrode (CPEs) สำหรับวิเคราะห์โดพามีนและกรดแอสคอร์บิกในอุตสาหกรรมยา หยตของสารละลายถูกสร้างขึ้นโดยอาศัยอัตราการไหลของน้ำมันที่ 180 mL/min จากการทดลองพบว่า ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ทำการตรวจวัดด้วยระบบ chronoamperometric คือ 150 mV เมื่อทำการทดลองภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม พบว่าการวิเคราะห์โดพามีนและแอสคอร์บิกด้วยวิธีนี้มีความเที่ยงสูง ซึ่งมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ต่ำกว่า 5 % ทั้งการตรวจวัดแบบ intra-day และ inter-day ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดและขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์โดพามีน คือ 20 และ 70  $\mu\text{M}$  ตามลำดับ ส่วนขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดและขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์แอสคอร์บิก คือ 41 และ 137  $\mu\text{M}$  ตามลำดับ ช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดโดพามีนอยู่ในช่วง 0.02-3.0 mM และแอสคอร์บิกในช่วง 0.04-3.0 mM ซึ่งระบบนี้ถูกนำมาใช้สำหรับการหาปริมาณของโดพามีนและแอสคอร์บิกในยาทางหลอดเลือดดำ

## 2.6 หลักการในการวิจัยโครงการพิเศษ

ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรควิโนน ดังปฏิกิริยารูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรควิโนน

เมื่อไฮโดรควิโนนเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ จะเกิดสัญญาณแอนโนดิกและแคโทดิกที่ศักย์ไฟฟ้าที่จำเพาะ ซึ่งแปรผันตามความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน ดังนั้น งานวิจัยนี้จะติดตามกระแสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอด่แกรไฟต์

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

สารเคมี	บริษัท
1) Hydroquinone	Acros Organics
2) Sodium Dihydrogen Phosphate Monohydrate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	QRëC
3) di-Sodium hydrogen Phosphate 7-hydrate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	Panreac
4) Sodium Hydroxide pellets (NaOH)	RANKEM
5) Hydrochloric acid (HCl)	Fisher Chemical
6) Acetone	CARIO ERBA
7) Methanol	Fisher Scientific
8) Potassium ferricyanide ( $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ )	Xilong Scientific Co., Ltd.
9) Potassium chloride (KCl)	ANTIBIOTICOS S.p.A.

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.2.1 เครื่องโพเทนชิโอสแตท กัลวานอสแตท( Potentiostat Galvanostat ) รุ่น PGSTAT 128N บริษัท Metrohm AutoLAB
- 3.2.2 เครื่อง HPLC รุ่น Water 515 HPLC Pump บริษัท TRIAD scientific
- 3.2.3 วัสดุท่อ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.0 mm บริษัท STAEDTLER Mars carbon
- 3.2.4 เครื่องชั่งทศนิยม 5 ตำแหน่ง ( Analytical balance ) บริษัท Sartorius
- 3.2.5 pH meter รุ่น 827 pH lab บริษัท Metrohm
- 3.2.6 เครื่องปั่นเหวี่ยง รุ่น Spectrafuge 6C บริษัท Labnet International, Inc
- 3.2.7 เครื่องกรองเฟสเคลื่อนที่ บริษัท SR International
- 3.2.8 เครื่องอัลตราโซนิก
- 3.2.9 บีกเกอร์ (ขนาด 500, 250, 100, 50 มิลลิลิตร)
- 3.2.10 ปิเปต (ขนาด 25, 10, 5, 1 มิลลิลิตร)
- 3.2.11 ไมโครปิเปต (ขนาด 400 ไมโครลิตร)
- 3.2.12 ขวดวัดปริมาตร (ขนาด 1000, 250, 100, 50, 25, 10 มิลลิลิตร)
- 3.2.13 กระบอกตวง (ขนาด 10, 5 มิลลิลิตร)
- 3.2.14 หลอดหยด
- 3.2.15 แท่งแก้วคนสาร
- 3.2.15 จุกยาง

- 3.2.16 ซ้อนตักสารเคมี
- 3.2.17 กระจกบอกล้าง
- 3.2.18 กระจกกรอง

### 3.3 การเตรียมสารละลาย

#### 3.3.1 การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M

ชั่งโพแทสเซียมคลอไรด์ประมาณ 0.7450 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน

#### 3.3.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานเหล็ก $K_3(Fe(CN)_6)$ เข้มข้น 3 mM ในโพแทสเซียมคลอไรด์

ชั่งโพแทสเซียมเพอร์ริไซยาไนด์ 0.09878 กรัม ละลายด้วยสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M เล็กน้อย ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ จนถึงขีดบอกริมาตร

#### 3.3.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 50 mM

ชั่งไฮโดรควิโนน 0.27528 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนเล็กน้อย ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน จนถึงขีดวัดปริมาตร

#### 3.3.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1, 2, 6, 10 mM และ Blank

ปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 50 mM มา 2.00, 4.00, 12.00 และ 20.00 มิลลิลิตร ตามลำดับ ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนจนถึงขีดวัดปริมาตร จะได้สารละลายไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1, 2, 6 และ 10 mM ตามลำดับ

หมายเหตุ สารละลาย Blank เปลี่ยนจากสารละลายไฮโดรควิโนนเป็นน้ำปราศจากไอออน

#### 3.3.5 การเตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 1.0 M พีเอช 7.0

- 1) ชั่งโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตโมโนไฮเดรต 21.34015 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนเล็กน้อย
- 2) ชั่งไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 25.55952 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนเล็กน้อย
- 3) นำสารละลายทั้งสองมาผสมกัน ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250.00 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนจนถึงขีดวัดปริมาตร
- 4) วัดค่าพีเอชด้วยพีเอชมิเตอร์ ปรับพีเอชให้เท่ากับ 7.0 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือสารละลายไฮโดรคลอริก จากนั้นปรับปริมาตรต่อจนถึงขีดวัดปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน

### 3.3.6 การเตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0

ปิเปตสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 1.0 M พีเอช 7.0 50.00 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 250.00 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนจนถึงขีดวัดปริมาตร

## 3.4 การเตรียมตัวอย่างเครื่องสำอาง

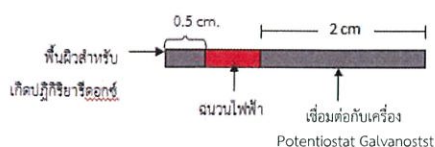
ในงานวิจัยนี้ ผู้ทดลองได้ทำการสุ่มตัวอย่างเครื่องสำอางจากท้องตลาดมาทั้งหมด 9 ตัวอย่าง (ตัวอย่าง A-I) โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างดังขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) ชั่งตัวอย่างเครื่องสำอางมาประมาณ 1 กรัม และบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน
- 2) ละลายในน้ำกลั่นปราศจากไอออน 25 มิลลิลิตร
- 3) นำไปปั่นเหวี่ยงที่ 5000 รอบ/นาที เป็นเวลา 60 นาที
- 4) กรองสารละลายตัวอย่างด้วยชุดกรอง HPLC โดยใช้ไนลอนเมมเบรนขนาดรูพรุน 0.45  $\mu\text{m}$
- 5) นำตัวอย่างที่ผ่านการกรองมาปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร
- 6) ปิเปตสารละลายในข้อ 5) มา 10.00 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ก่อนนำไปวิเคราะห์
- 7) นำตัวอย่างเครื่องสำอางไปตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นเส้ดินสอดแกรไฟต์ และใช้สภาวะควบคุมเครื่องมือตามที่กำหนด
- 8) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง
- 9) การเตรียมตัวอย่างเครื่องสำอางสำหรับตรวจวัดด้วยเทคนิค HPLC ให้เตรียมเหมือนกันดังขั้นตอนที่ 1-6

หมายเหตุ ตัวอย่าง A และ E มีการเจือจางก่อนนำไปวิเคราะห์

## 3.5 การเตรียมเส้ดินสอดแกรไฟต์

- 1) ตัดเส้ดินสอดให้มีความยาว 3 cm จากนั้นนำไปแช่ในสารละลายอะซิโตนเป็นเวลา 20 นาที
- 2) วัดปลายเส้ดินสอดหนึ่งด้านให้มีความยาว 0.5 cm อีกด้านยาว 2.0 cm พันทั้งสองด้านนั้นด้วยสก็อตเทป
- 3) พื้นที่ที่เหลือตรงกลางจะนำไปพันด้วยอินซูเลเตอร์ซึ่งทำหน้าที่เป็นฉนวนบนเส้ดินสอด ทั้งไว้ให้แห้งสนิทก่อนนำมาใช้



รูปที่ 3.1 ภาพแสดงลักษณะเส้ดินสอดแกรไฟต์ที่พันด้วยอินซูเลเตอร์

### 3.6 วิธีการทดลอง

#### 3.6.1 สภาวะควบคุมเครื่องโพเทนชิโอสแตท

กระแสเริ่มต้น (V)	- 0.800
กระแสสูงสุด (V)	0.800
กระแสต่ำสุด (V)	- 0.800
กระแสสุดท้าย (V)	- 0.800
จำนวนรอบของกราฟ	2
จังหวะกระแส (V)	0.02000
อัตราการสแกน (V/s)	0.1000000

#### 3.6.2 ศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้สัณฐานเป็นขั้วไฟฟ้า

1) ปิเปตสารละลายมาตรฐานเหล็ก  $K_3(Fe(CN)_6)$  ความเข้มข้น 3 mM ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์มา 10.00 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 M พีเอช 7.0 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน

2) วัดไซคลิกโวลแทมเมทรีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นสัณฐานแกรไฟต์ และใช้สภาวะควบคุมเครื่องโพเทนชิโอสแตทตามที่กำหนด

3) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

#### 3.6.3 ศึกษาค่าพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์

1) ปิเปตสารละลายไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 M พีเอช 5.8 อีก 10.00 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน

2) ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นสัณฐานแกรไฟต์และใช้สภาวะควบคุมเครื่องมือตามที่กำหนด

3) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

4) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1) – 3) แต่เปลี่ยนความเข้มข้นไฮโดรควิโนนเป็น 2, 6 และ 10 mM

5) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1) – 4) แต่เปลี่ยนสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เป็น พีเอช 7.0 และ พีเอช 10.0

หมายเหตุ สารละลาย Blank เปลี่ยนจากสารละลายไฮโดรควิโนนเป็นน้ำปราศจากไอออน

#### 3.6.4 ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์

1) ปิเปตสารละลายไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.01 M พีเอช 7.0 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตรผสมให้เข้ากัน

2) ตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นสัณฐานแกรไฟต์และใช้สภาวะควบคุมเครื่องมือตามที่กำหนด

3) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

4) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1) – 3) แต่เปลี่ยนความเข้มข้นไฮโดรควิโนนเป็น 2, 6, 10 mM และ Blank

5) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1) – 4) แต่เปลี่ยนความเข้มข้นสารละลายฟอสเฟต-บัฟเฟอร์เป็น 0.1, 0.2, และ 0.5 M

### 3.6.5 ศึกษาอัตราการสแกน

1) ปิเปตสารละลายไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร

2) ตรวจสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอดแกรไฟต์และใช้สภาวะควบคุมเครื่องมือตามที่กำหนด โดยกำหนด scan rate เท่ากับ 25 mV/s

3) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

4) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1) - 3) แต่เปลี่ยนความเข้มข้นไฮโดรควิโนนเป็น 2, 6, 10 mM และ Blank

5) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1) - 4) แต่เปลี่ยนอัตราการสแกนเป็น 50, 75, 100, 125, 150, 175 และ 200 mV/s

## 3.7 คุณลักษณะของวิธีที่พัฒนาขึ้น

### 3.7.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range)

1) ปิเปตสารละลายไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0.2 - 200 mM ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร

2) ตรวจสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอดแกรไฟต์และใช้สภาวะควบคุมเครื่องมือตามที่พัฒนาขึ้น

3) นำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐาน ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับผลต่างของค่ากระแสที่วัดได้เมื่อมีและไม่มีไฮโดรควิโนน (สารละลายแบลนด์)

### 3.7.2 ความแม่นยำ (Accuracy)

Accuracy คือ ความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ที่วัดได้ค่าใกล้เคียงกับค่าที่แท้จริงมากที่สุด สามารถหาได้จาก

1) ปิเปตสารละลายตัวอย่าง A มา 10.00 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟอสเฟต-บัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร

2) ตรวจสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอดแกรไฟต์และใช้สภาวะควบคุมเครื่องมือตามที่พัฒนาขึ้น

3) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 1) - 2) แต่เปลี่ยนสารละลายตัวอย่างเป็น B - I

4) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น 5 mM มา 2.00 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลายตัวอย่าง A จนถึงขีดวัดปริมาตร

5) นำสารละลายในข้อ 4) มาผสมกับสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร

6) ตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอด แกรไฟต์และใช้สภาวะควบคุมเครื่องมือตามที่พัฒนาขึ้น

7) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ 4) - 6) แต่เปลี่ยนสารละลายตัวอย่างเป็น B - I

8) หา % recovery จากสูตร

$$\% recovery = \frac{(\text{ความเข้มข้นของ } spike \text{ sample}) - (\text{ความเข้มข้นของ } sample)}{\text{ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน}} \times 100 \quad \dots(3.1)$$

### 3.7.3 ความเที่ยง (Precision)

ใช้ขั้วไฟฟ้า Pencil Graphite Electrode สำหรับการวัดไฮโดรควิโนนในสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 5 mM และสารละลายแบลงค์ จำนวน 10 ครั้ง โดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ในแต่ละครั้ง และนำค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ไปคำนวณหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative Standard Deviation; RSD) ที่ได้จากการทำซ้ำ

$$\% RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \quad \dots(3.2)$$

SD คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$\bar{X}$  คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูล

### 3.7.4 ขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD)

วัดปริมาณไฮโดรควิโนนในสารละลายแบลงค์ จำนวน 10 ครั้ง นำค่ากระแสที่วัดได้คำนวณหาค่าขีดจำกัดในการตรวจพบ

$$LOD = \frac{3SD \text{ of blank}}{slope} \quad \dots(3.3)$$

SD คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

Slope คือ ความชันของกราฟเส้นตรง

### 3.7.5 ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ)

วัดปริมาณไฮโดรควิโนนในสารละลายแบลงค์ จำนวน 10 ครั้ง นำค่ากระแสที่วัดได้คำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์

$$LOQ = \frac{10SD \text{ of Blank}}{\text{slope}} \quad \dots(3.4)$$

SD คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

Slope คือ ความชันของกราฟเส้นตรง

### 3.8 วิธีการเปรียบเทียบ (Validation)

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนโดยใช้ข้อไฟฟ้าทั้งสามเป็นสไลด์ินสอแกรไฟต์ ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ ดังนั้นจึงต้องทำการวิเคราะห์เปรียบกับวิธีดั้งเดิมเพื่อเป็นการยืนยันความถูกต้อง แม่นยำและการยอมรับได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ โดยนำตัวอย่างเครื่องสำอางที่ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมทรี มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยมีวิธีการดังนี้

#### 3.8.1 สภาวะควบคุม

คอลัมน์	C18
เฟสเคลื่อนที่	น้ำผสมเมทานอล (80:20 v/v)
อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่	1 mL/min
ปริมาตรที่ฉีดเข้าระบบ	10 $\mu$ L
ความยาวคลื่นที่ตรวจวัด	289 nm
ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน	55, 110, 165, 220 และ 275 $\mu$ mol/L

#### 3.8.2 การสร้างกราฟมาตรฐาน

3.8.2.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้น 0.01 mol/L

ชั่งสารมาตรฐานไฮโดรควิโนน 0.0275 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนเล็กน้อย จากนั้นถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดบอกปริมาตร

3.8.2.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้น 500  $\mu$ mol/L

ปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนจากข้อ 3.8.2.1 จำนวน 1.25 มิลลิลิตร ถ่ายสารละลายลงในขวดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดบอกปริมาตร

3.8.2.3 การเตรียมสารละลายไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้น 55, 110, 165, 220 และ 275  $\mu$ mol/L ปริมาตร 10 มิลลิลิตร

ปิเปตสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนจากข้อ 3.8.2.2 มาดังนี้

ตารางที่ 3.1 แสดงการเตรียมสารละลายไฮโดรควิโนน ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นไฮโดรควิโนน ( $\mu\text{mol/L}$ )	ปริมาตรที่ปิเปต (mL)	ปรับปริมาตรด้วย mobile phase (mL)
55	1.1	8.9
110	2.2	7.8
165	3.3	6.7
220	4.4	5.6
275	5.5	4.5

### 3.8.3 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ ผู้ทดลองได้ทำการสุ่มตัวอย่างเครื่องสำอางจากท้องตลาดมาทั้งหมด 9 ตัวอย่าง (ตัวอย่าง A - I) โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างดังขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) ชั่งตัวอย่างเครื่องสำอางมาประมาณ 1 กรัม และบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน
- 2) ละลายในน้ำกลั่นปราศจากไอออน 25 มิลลิลิตร
- 3) นำไปปั่นเหวี่ยงที่ 5000 รอบ/นาที เป็นเวลา 60 นาที
- 4) กรองสารละลายตัวอย่างด้วยชุดกรอง HPLC โดยใช้ในลอนเมมเบรนขนาดรูพรุน 0.45  $\mu\text{m}$
- 5) นำตัวอย่างที่ผ่านการกรองมาปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร
- 6) ปิเปตสารละลายในข้อ 5) มา 10.00 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ก่อนนำไปวิเคราะห์
- 7) นำตัวอย่างเครื่องสำอางไปตรวจวัดด้วยเทคนิค HPLC และใช้สภาวะควบคุมเครื่องมือตามที่กำหนด
- 8) ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

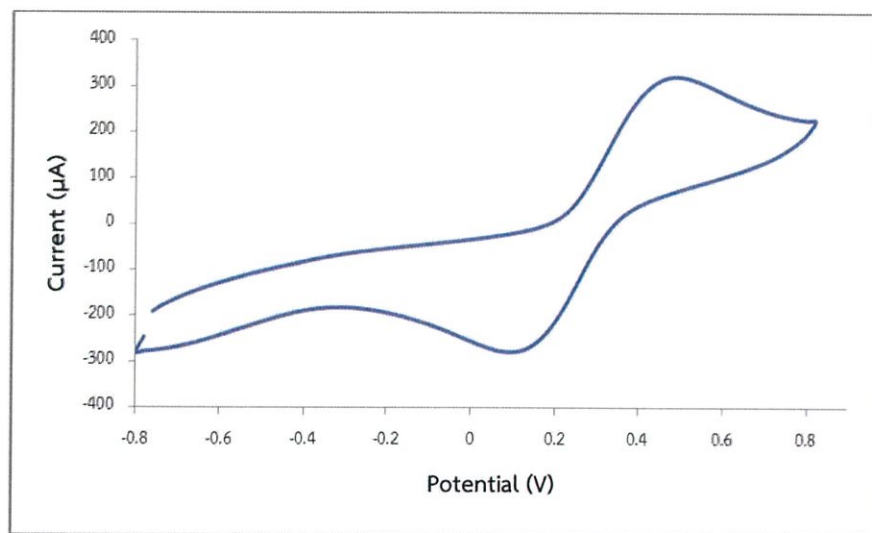
หมายเหตุ ตัวอย่างสารละลาย A และ E มีการเจือจางก่อนนำไปวิเคราะห์ เพื่อให้สารละลายมีความเข้มข้นอยู่ในช่วงของกราฟมาตรฐาน

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

#### 4.1 ศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ไส้ดินสอดำเป็นขั้วไฟฟ้า

การศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ไส้ดินสอดำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยการตรวจวัดสารละลายมาตรฐาน  $K_3(Fe(CN)_6)$  ความเข้มข้น 3 mM ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M โดยใช้ขั้วทำงานเป็นไส้ดินสอดำ เทียบกับขั้วไฟฟ้า  $Ag/AgCl$  และใช้ขั้วช่วยเป็น Pt ด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.8 ถึง 0.8 V ด้วยอัตราการสแกน 100 mV/s แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม ตามรูปที่ 4.1

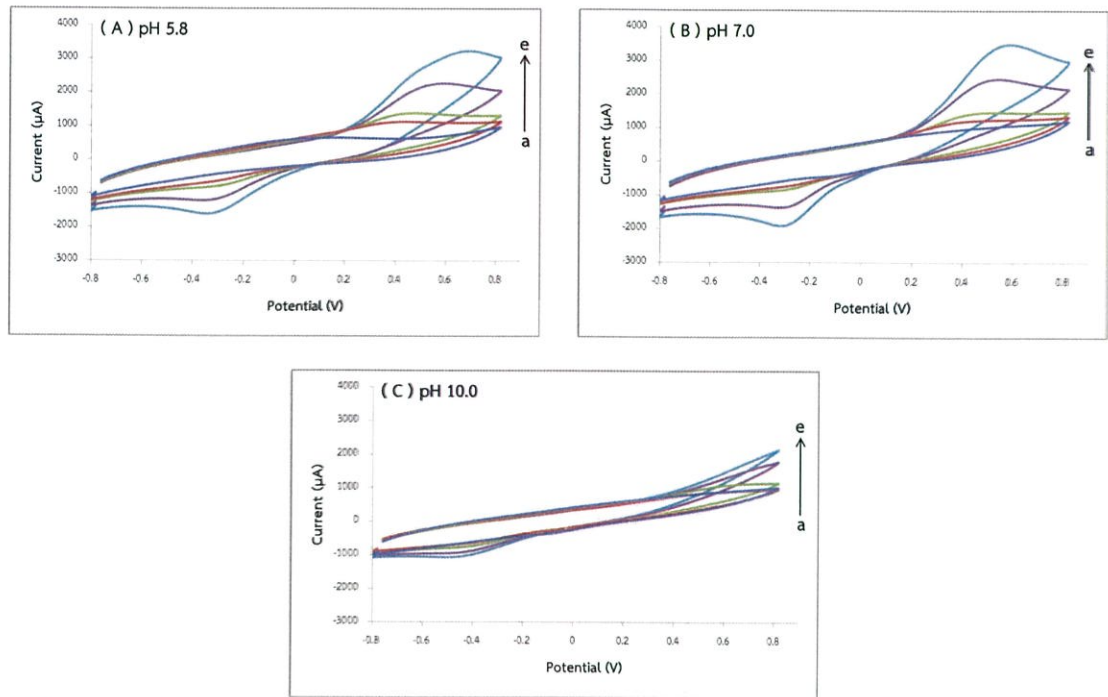


รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐาน  $K_3(Fe(CN)_6)$  เข้มข้น 3 mM ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 M อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ไส้ดินสอดำเป็นขั้วทำงาน ขั้ว  $Ag/AgCl$  เป็นขั้วอ้างอิง และขั้ว Pt เป็นขั้วช่วย

จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสารละลายมาตรฐาน  $K_3(Fe(CN)_6)$  ชัดเจน บริเวณตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้า 0.4 ถึง 0.5 V และ 0.1 ถึง 0.2 V ตามลำดับ ซึ่งได้ผลใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Xu Chun Song และคณะ [34] ดังนั้น ไส้ดินสอดำมีคุณสมบัติเป็นขั้วไฟฟ้าที่ดี และมีความเป็นไปได้ในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับการตรวจวัดปริมาณไฮโดรควิโนนได้

#### 4.2 ผลของค่าพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ต่อการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน

จากผลการศึกษาค่าพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม สำหรับการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้น 0, 1, 2, 6, และ 10 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 5.8, 7.0 และ 10.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอดำแกรไฟต์ โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.8 ถึง 0.8 V ด้วยอัตราการสแกน 100 mV/s ผลที่ได้แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ดังรูปที่ 4.2

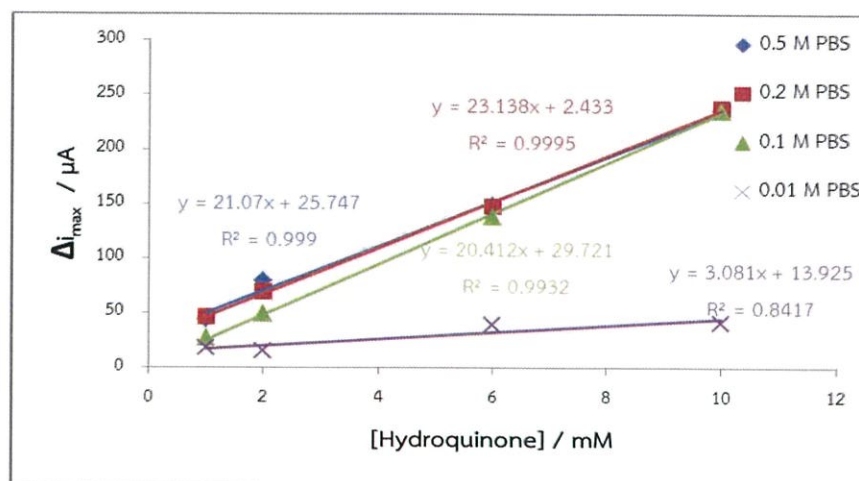


รูปที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น (จาก a ถึง e) : 0, 1, 2, 6, และ 10 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่พีเอช ( A ) 5.8, ( B ) 7.0 และ ( C ) 10.0 อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นสั้ดินสอ

เมื่อพิจารณาไซคลิกโวลแทมโมแกรมรูปที่ 4.2 พบว่า กระแสแอนอดิกและแคโทดิกเพิ่มขึ้นเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้นจาก 5.8 เป็น 7.0 และลดลงเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้นจาก 7.0 เป็น 10.0 ซึ่งสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ค่าพีเอช 7.0 ทั้งนี้เนื่องจากที่พีเอช 10.0 ไฮโดรควิโนนสูญเสียโปรตอน (deprotonate) ทำให้เกิดแรงผลัทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic repulsion) ระหว่าง analyte กับขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้สัญญาณลดลง [30] โดยมีตำแหน่งของพีคแอนอดิกและพีคแคโทดิกบริเวณศักย์ไฟฟ้า 0.5 V และ -0.3 V ตามลำดับ ดังนั้น จึงเลือกสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7.0 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับการตรวจวัดหาปริมาณไฮโดรควิโนนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นสั้ดินสอ

#### 4.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ต่อการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน

สำหรับการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม ในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0, 1, 2, 6 และ 10 mM โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นสั้ดินสอ ที่ความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.01, 0.1, 0.2 และ 0.5 M พีเอช 7.0 พบว่า ที่ทุกความเข้มข้นของบัฟเฟอร์ ค่ากระแสแคโทดิกแปรผันตามความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรควิโนน เมื่อนำความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิกที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน ( $\Delta$ ) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนมาพลอตกราฟมาตรฐานจะได้ดังรูปที่ 4.3

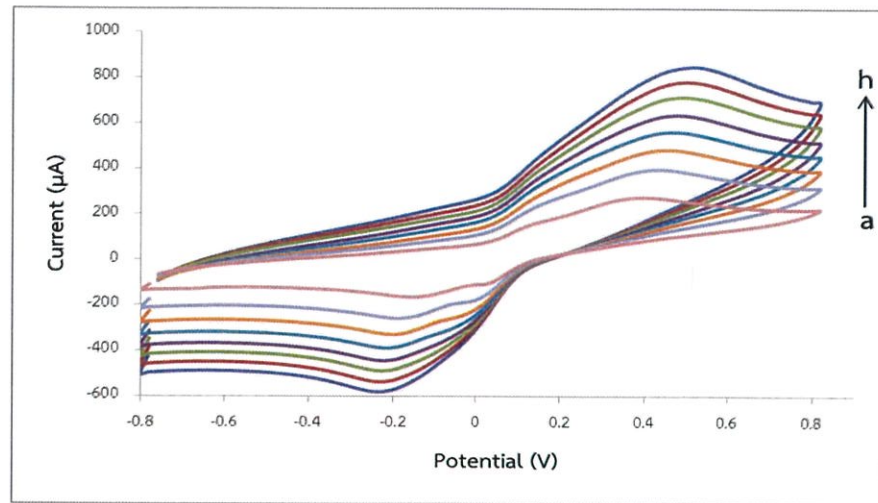


รูปที่ 4.3 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิกที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน ( $\Delta i$ ) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 1, 2, 6 และ 10 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.01, 0.1, 0.2 และ 0.5 M อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นสั้ดินสอ

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิกที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนนกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า เมื่อใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M และ 0.5 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ให้ผลการทดลองที่ไม่แตกต่างกัน เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่มีความเข้มข้นมากกว่าความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์มากจะช่วยลดความต้านทานของเซลล์และช่วยลดการเกิดกระแสไมเกรชั่นได้ เพราะอิเล็กโทรไลต์ช่วยทำให้แรงที่เกิดจากการดึงดูดและผลักกันระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไอออนในสารละลายลดลง โดยไอออนของอิเล็กโทรไลต์จะช่วยจะถูกดึงเข้าหาขั้วไฟฟ้าแทน แต่ไอออนนั้นจะไม่เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเพราะศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วยังไม่สูงพอ [11] ทำให้กระแสที่ตรวจวัดได้นั้นเป็นกระแสที่เกิดจากการแพร่เพียงอย่างเดียว ดังนั้น จะเลือกใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง ทั้งนี้เนื่องจากให้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานที่ดีที่สุด และให้ค่า  $R^2$  ที่ดีที่สุดเช่นกัน

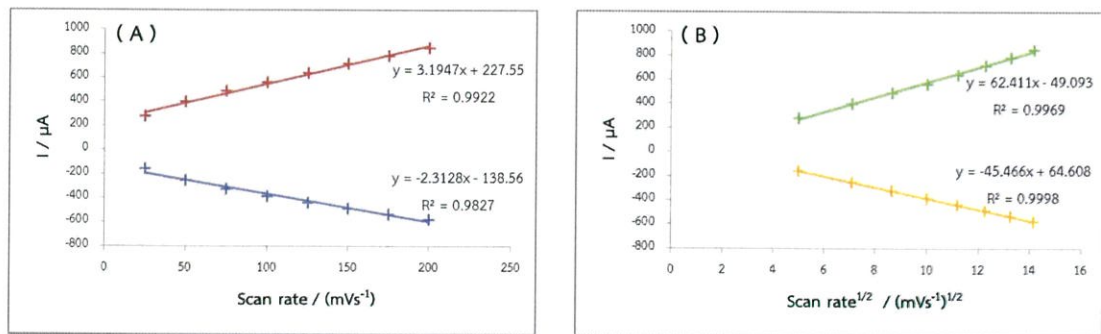
#### 4.4 ผลการศึกษาปฏิกิริยาบริเวณหน้าขั้วไฟฟ้า

การศึกษาอัตราการสแกนเพื่อตรวจสอบปฏิกิริยาบริเวณหน้าขั้วไฟฟ้า สำหรับการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนที่ความเข้มข้น 10 mM โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดเป็นสั้ดินสอ ในความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.2 M พีเอช 7.0 ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.8 ถึง 0.8 V ด้วยอัตราการสแกน 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, และ 200 mV/s แสดงในไซคลิกโวลแทมโมแกรมรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.4 โวลแทมโกรมไซคลิกของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 10 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน (จาก a ถึง h) : 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, และ 200 mV/s โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอด

จากโวลแทมโกรมไซคลิก (รูปที่ 4.4) พบว่า กระแสแอนอดิกและแคโทดิกแปรผันตามอัตราการสแกน เมื่อพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับค่าอัตราการสแกน และค่ากระแสไฟฟ้ากับรากที่สองของอัตราการสแกน ดังรูปที่ 4.5

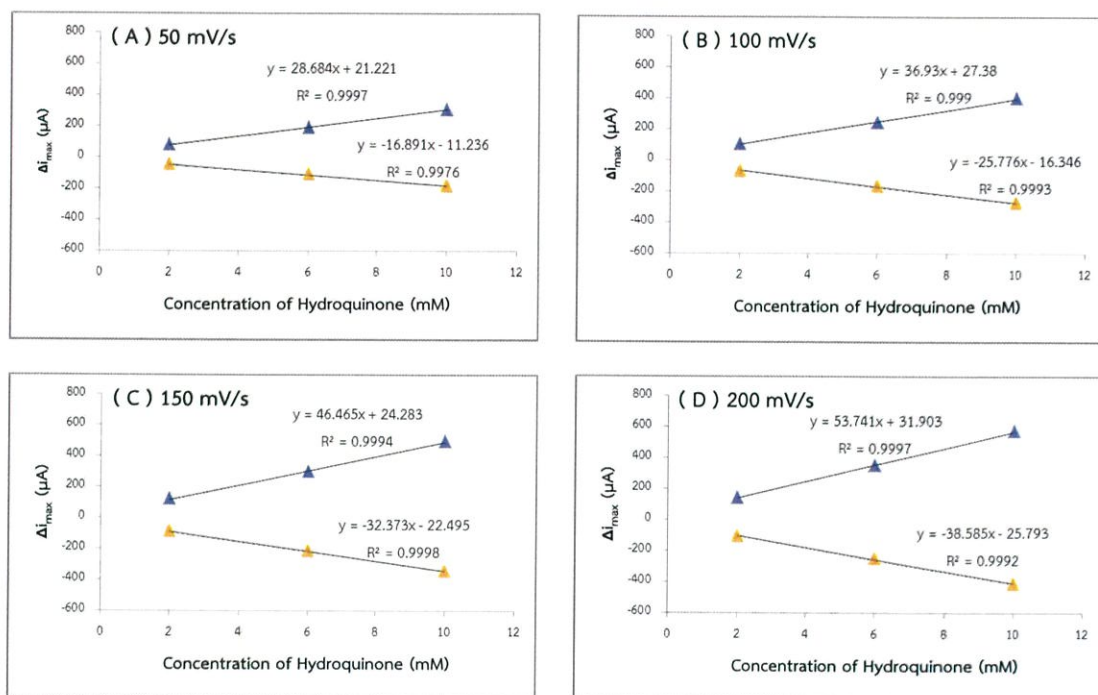


รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสปฏิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 10 mM กับ ( A ) Scan rate และ ( B ) scan rate<sup>1/2</sup>

จากกราฟรูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างรากที่สองของอัตราการสแกนกับกระแสของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ทั้งปฏิริยาออกซิเดชันและรีดักชันมีความเป็นเส้นตรงที่ดีกว่า ( $R^2 = 0.9969$  และ  $0.9998$ ) จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrode process) จะควบคุมด้วยกระบวนการแพร่ (Diffusion controlled process) หมายความว่า กระบวนการเกิดปฏิริยารีดักชันของไฮโดรควิโนนบริเวณผิวหน้าขั้วไส้ดินสอดเกิดขึ้นเร็วจนทำให้เกิดเกรเดียนต์ของความเข้มข้นไฮโดรควิโนนขึ้น ไฮโดรควิโนนในสารละลายบัลค์ (Bulk solution) ซึ่งมีความเข้มข้นมากกว่าบริเวณใกล้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จะเคลื่อนที่โดยการแพร่เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้น กระแสรีดักชันที่เกิดขึ้นจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของไฮโดรควิโนนเข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

#### 4.5 ผลของอัตราการสแกนต่อการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนน

จากการศึกษาอัตราการสแกนที่เหมาะสมสำหรับตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 2, 6, และ 10 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอ เริ่มสแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.8 ถึง 0.8 V ที่อัตราการสแกน 50, 100, 150, และ 200 mV/s เมื่อนำความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสทั้งแอโนดิกและแคโทดิกที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน ( $\Delta I$ ) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนมาสร้างกราฟมาตรฐาน ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน ( $\Delta I$ ) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน (A) 50 mV/s (B) 100 mV/s (C) 150 mV/s (D) 200 mV/s ตามลำดับ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอ

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.6 พบว่า ที่อัตราการสแกน 200 mV/s ให้ความเป็นเส้นตรงและความชันของกราฟที่ดีที่สุด แต่เนื่องจาก เมื่อใช้อัตราการสแกนที่สูงขึ้น ตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าเลื่อน (shift) ไปทางด้านศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.4) นั้นหมายถึง ต้องใช้พลังงานศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรควิโนน ดังนั้น ในการทดลองนี้จึงเลือกอัตราการสแกนที่ 100 mV/s ตลอดการทดลอง

จากผลการทดลองที่ผ่านมาจะได้สถานะที่เหมาะสมของการตรวจวัดไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้เส้ดินสอดแกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้า แสดงตามตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงสถานะที่เหมาะสมของการทดลอง

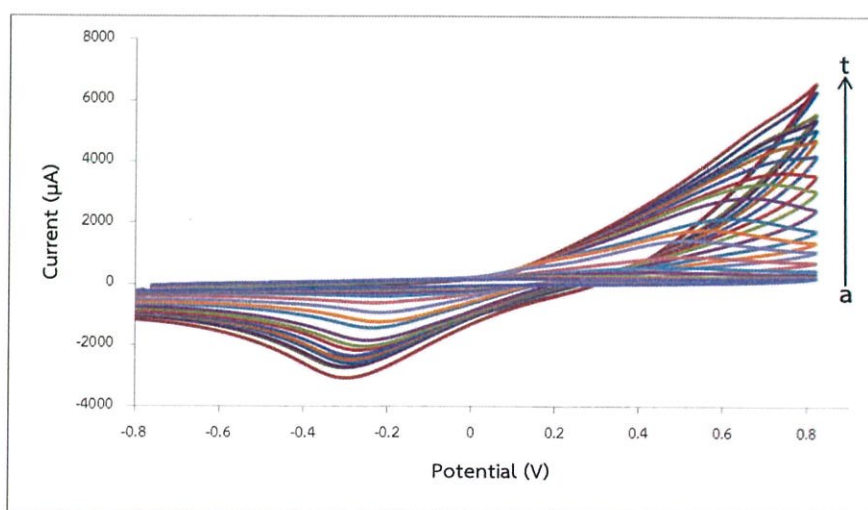
พารามิเตอร์	สถานะที่เหมาะสม
ค่าพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์	พีเอช 7.0
ความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์	0.2 M
อัตราการสแกน	100 mV/s

- ตำแหน่งของการเกิดแอนอดิกพิก ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.4 ถึง 0.5 V
- ตำแหน่งของการเกิดแคโทดิกพิก ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง -0.3 V

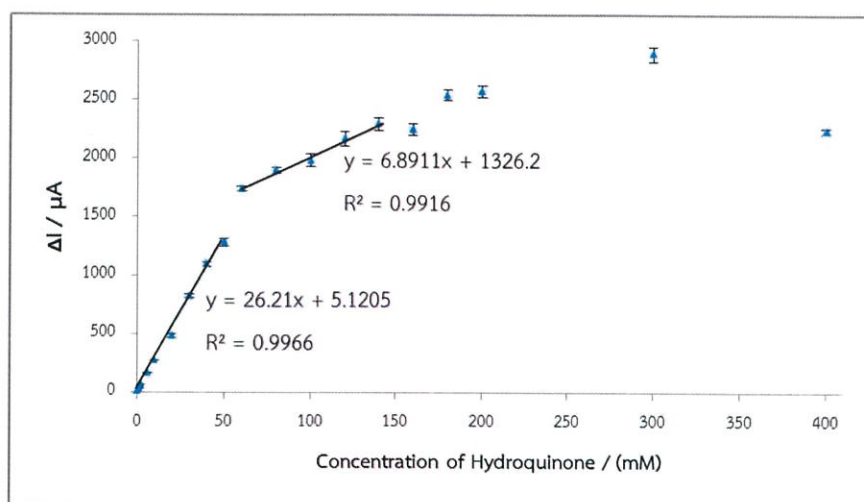
## 4.6 ผลการศึกษาคุณลักษณะของวิธี

### 4.6.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง

จากตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 0 ถึง 400 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดเป็นเส้ดินสอด จะได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.7 พบว่า กระแสแคโทดิกแปรผันตามความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน และเมื่อนำผลต่างของกระแสแคโทดิกที่มีไฮโดรควิโนนและไม่มีไฮโดรควิโนน ( $\Delta$ ) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนมาพลอตกราฟมาตรฐาน ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น (จาก a ถึง t) : 0, 0.2, 1, 2, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 300, และ 400 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นเส้ดินสอด



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของกระแสแคโทดิกกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้ขั้วทั้งสามเป็นสั้ดินสอ

จากกราฟมาตรฐานรูปที่ 4.8 จะได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัด 2 ช่วง คือ ช่วงความเข้มข้น 0.2 ถึง 50 mM โดยมีสมการเส้นตรง คือ  $\Delta I (\mu A) = 26.21[ \text{ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน (mM)} ] - 5.1205$  มีค่า  $R^2 = 0.9966$  และช่วงความเข้มข้น 60 ถึง 140 mM มีสมการเส้นตรง คือ  $\Delta I (\mu A) = 6.8911[ \text{ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน (mM)} ] - 1326.2$  มีค่า  $R^2 = 0.9916$

#### 4.6.2 ความแม่นยำ

การศึกษาความแม่นยำของวิธีจะพิจารณาจากค่าร้อยละของการคืนกลับ (% recovery) จากการเติมสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 5 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ลงในสารละลายตัวอย่างทั้ง 9 ชนิด ที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.8 ถึง 0.8 V อัตราการสแกน 100 mV/s โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม ใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดเป็นสั้ดินสอ แสดงผลตามตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน		ร้อยละคืนกลับ (% recovery)
	ปริมาณที่เติม (added) mM	ปริมาณที่พบ (found) mM	
A	-	0.248	-
	5.000	4.780	90.64
B	-	0.108	-
	5.000	5.490	107.64
C	-	n.d.	-
	5.000	5.773	115.46
D	-	n.d.	-
	5.000	5.930	118.60
E	-	1.221	-
	5.000	6.765	110.88
F	-	n.d.	-
	5.000	5.478	109.56
G	-	n.d.	-
	5.000	5.435	108.70
H	-	n.d.	-
	5.000	5.435	108.70
I	-	n.d.	-
	5.000	5.592	111.84

n.d. = not detectable

จากตารางที่ 4.2 เมื่อนำผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง A แทนค่าในสมการที่ 3.1 เพื่อคำนวณค่า % recovery ได้ผลดังนี้

$$\% \text{ recovery} = \frac{(\text{ความเข้มข้นของ spike sample}) - (\text{ความเข้มข้นของ sample})}{\text{ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน}} \times 100$$

$$\% \text{ recovery} = \frac{4.780 - 0.248}{5.000} \times 100$$

$$\% \text{ recovery} = 90.64\%$$

จากตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นถึงค่าร้อยละของการคืนกลับของวิธีวิเคราะห์พบว่า อยู่ในเกณฑ์ที่ดี ดังนั้นสรุปได้ว่า การวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดเป็นไส้ดินสอ มีความสามารถในการวิเคราะห์ที่ดีและมีความถูกต้องสูง

#### 4.6.3 ความเที่ยงของวิธี

การศึกษาความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์สามารถพิจารณาได้จากส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) ซึ่งได้จากการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายแบลงค์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 M พีเอช 7.0 ที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.8 ถึง 0.8 ด้วยอัตราการสแกน 100 mV/s จำนวน 10 ครั้ง ซึ่งได้ผลแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงสัญญาณที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารละลายแบลงค์และสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 10 mM

ครั้งที่	กระแสแคโทดิก ( $\mu\text{A}$ )	
	สารละลายแบลงค์	สารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 10 mM
1	113.22	383.36
2	113.71	382.97
3	113.74	383.36
4	113.95	386.6
5	113.74	386.87
6	113.8	388.37
7	113.95	390.53
8	113.92	389.62
9	114.14	389.37
10	113.77	389.44
$\bar{X}$	113.794	387.05
SD	0.229617	2.75

จากตารางที่ 4.3 เมื่อนำสัญญาณแคโทดิกของสารละลายแบลงค์แทนค่าในสมการที่ 3.2 เพื่อคำนวณค่า %RSD ได้ผลดังนี้

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

$$\% RSD = \frac{0.2296}{113.7940} \times 100$$

$$\% RSD = 0.2018\%$$

ในทำนองเดียวกันเมื่อนำสัญญาณแคโทดิกของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนน ความเข้มข้น 10 mM แทนค่าลงในสมการที่ X ได้ % RSD เท่ากับ 0.7107 %

เมื่อพิจารณาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์พบว่า วิธีวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดเป็นไส้ดินสอด่ เป็นวิธีที่มีความเที่ยงสูง

#### 4.6.4 ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด

ผลการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด โดยทำการตรวจวัดสารละลายแบลงค์ จำนวน 10 ครั้ง แสดงผลตามตารางที่ 4.3 จะสามารถหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of Detection, LOD) ได้จากการคำนวณตามสมการที่ 3.3

$$LOD = \frac{3SD \text{ of Blank}}{slope}$$

$$LOD = \frac{(3)(0.2296)}{26.2100}$$

$$LOD = 0.02 \text{ mM}$$

ดังนั้น ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วทั้งสามเป็นไส้ดินสอด่แกรไฟต์ เท่ากับ 0.02 mM

#### 4.6.5 ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์

ผลการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ โดยตรวจวัดสารละลายแบลงค์ จำนวน 10 ครั้ง แสดงผลตามตารางที่ 4.3 สามารถหาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of Quantitation, LOQ) ได้จากการคำนวณตามสมการที่ 3.4 ดังนี้

$$LOQ = \frac{10SD \text{ of Blank}}{slope}$$

$$LOQ = \frac{(10)(0.2296)}{26.2100}$$

$$LOQ = 0.08 \text{ mM}$$

ดังนั้น ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วทั้งสามเป็นไส้ดินสอด่แกรไฟต์ เท่ากับ 0.08 mM

#### 4.7 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอาง

ในงานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยสุ่มตัวอย่างเครื่องสำอาง 9 ชนิด โดยที่ตัวอย่าง A, B, C, และ E เป็นเครื่องสำอางที่สั่งซื้อมาทางอินเทอร์เน็ต ซึ่งตัวอย่าง A-C เป็นเครื่องสำอางที่สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยาประกาศห้ามใช้ เนื่องจากมีการตรวจพบไฮโดรควิโนนเป็นองค์ประกอบ ส่วนตัวอย่าง E เป็นเครื่องสำอางที่ผลิตในประเทศสหรัฐอเมริกา มีฉลากระบุว่า มีไฮโดรควิโนนเป็นองค์ประกอบ ส่วนตัวอย่าง D, F, G, H และ I เป็นเครื่องสำอางที่หาซื้อได้ตามห้างสรรพสินค้าและร้านสะดวกซื้อทั่วไป ผลการตรวจวัดตัวอย่างเครื่องสำอางด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามเป็นไส้ดินสอด และเทคนิค HPLC จะได้ผลดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในตัวอย่างเครื่องสำอางระหว่างเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ( CV ) และ HPLC

ตัวอย่าง	ปริมาณไฮโดรควิโนน ( g.hydroquinone/1g.cream )	
	CV	HPLC
A	0.001 ± 0.001	n.d.
B	0.001 ± 0.000	0.001 ± 0.000
C	n.d.	n.d.
D	n.d.	n.d.
E	0.007 ± 0.005	0.001 ± 0.000
F	n.d.	n.d.
G	n.d.	n.d.
H	n.d.	n.d.
I	n.d.	n.d.

n.d. = not detectable

ผลการศึกษาตัวอย่างที่ A ถึง I พบว่า ตัวอย่างที่ C, D, F, G, H, และ I ตรวจไม่พบไฮโดรควิโนน แต่ในตัวอย่างที่ A, B, และ E ตรวจพบว่ามีไฮโดรควิโนนเป็นส่วนประกอบอยู่ 0.001, 0.001, และ 0.007 กรัมต่อน้ำหนักครีม 1 กรัม ตามลำดับ

จากตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่า ทั้งสองวิธีสามารถวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนได้ ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกัน กล่าวคือ เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีตรวจพบตัวอย่างที่มีไฮโดรควิโนนเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ ตัวอย่าง A, B, และ E ส่วนเทคนิค HPLC ตรวจพบไฮโดรควิโนนในตัวอย่าง B ปริมาณที่เท่ากับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ส่วนตัวอย่าง A และ E เทคนิค HPLC ตรวจวัดได้ในปริมาณที่น้อยกว่า เนื่องจากมีการเจือจางทั้งสองตัวอย่างนี้ 6 เท่า เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค HPLC และหลังจากเตรียมตัวอย่างเครื่องสำอางทิ้งระยะเวลาไว้ประมาณ 1 เดือนถึงทำการตรวจวัดด้วย HPLC ซึ่งอาจทำให้ไฮโดรควิโนนในตัวอย่างสลายตัวไปบางส่วน ส่งผลทำให้เทคนิค HPLC วิเคราะห์ได้ในปริมาณที่น้อยกว่า

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาไส้ดินสอดำเพื่อวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนในเครื่องสำอาง โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ซึ่งจะติดตามสัญญาณที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรควิโนน เมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยเริ่มสแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่  $-0.8$  ถึง  $+0.8$  V ที่อัตราการสแกน  $100$  mV/s ใช้ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดเป็นไส้ดินสอดำแกรไฟต์ ใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น  $0.2$  M พีเอช 7.0 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการทดลองพบว่า สัญญาณที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารละลายไฮโดรควิโนนจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรควิโนนที่เพิ่มขึ้น มีช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัด 2 ช่วง คือ ช่วง  $0.2$  ถึง  $50$  mM และ  $60$  ถึง  $140$  mM มีสมการเชิงเส้นเป็นดังนี้  $\Delta I$  ( $\mu\text{A}$ ) =  $26.21$  [ ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน (mM) ] -  $5.1205$ ,  $R^2 = 0.9966$  และ  $\Delta I$  ( $\mu\text{A}$ ) =  $6.8911$  [ ความเข้มข้นของไฮโดรควิโนน (mM) ] -  $1326.2$ ,  $R^2 = 0.9916$  ตามลำดับขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ  $0.02$  mM ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) เท่ากับ  $0.08$  mM สำหรับความเที่ยงของวิธี ประเมินจากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) ซึ่งมีค่าเท่ากับร้อยละ  $0.2018$  ของสารละลายแบลงค์และ ร้อยละ  $0.7107$  ของสารละลายมาตรฐานไฮโดรควิโนนความเข้มข้น  $10$  mM เมื่อนำไปประยุกต์ในตรวจวัดหาปริมาณไฮโดรควิโนนในตัวอย่างครีม A ถึง I พบว่าตัวอย่างที่ C, E, F, G, H และ I ตรวจไม่พบไฮโดรควิโนน แต่ในตัวอย่าง A,B และ E มีปริมาณของไฮโดรควิโนนเท่ากับ  $0.001$ ,  $0.001$  และ  $0.007$  กรัมต่อ  $1$  กรัมครีม ตามลำดับ โดยมีค่าร้อยละของการคืนกลับอยู่ในช่วง ร้อยละ  $90$  ถึง  $118$

การวิเคราะห์ไฮโดรควิโนนที่พัฒนาขึ้นจัดได้ว่าเป็นวิธีการที่ง่าย และต้นทุนในการวิเคราะห์ต่ำ เนื่องจากใช้ไส้ดินสอดำที่สามารถหาซื้อได้ตามท้องตลาด ทำให้มีความสะดวกสบาย เมื่อเทียบกับวิธีวิเคราะห์อื่นที่มีขั้นตอนยุ่งยาก เครื่องมือวิเคราะห์มีราคาแพง เช่น GC, HPLC เป็นต้น อีกทั้งราคาต้นทุนในการทำขั้วต่ำ ทำให้สามารถใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้งได้ จึงลดขั้นตอนในการเตรียมขั้วใหม่ ลดปัญหาการรบกวนของสารตกค้างจากปฏิกิริยาที่ขั้วเดิมได้ นอกจากนี้การใช้ไส้ดินสอดำเป็นขั้วไฟฟ้ายังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเมื่อเทียบกับขั้วอื่น เช่น ขั้วปรอทหยด เป็นต้น

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากวารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี [31] พบว่า ความแข็งของไส้ดินสอดำมีผลต่อสัญญาณของกระแสไฟฟ้า โดยพบว่า ขั้วดินสอดำที่มีความแข็งแบบ HB ให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าได้สูงสุด เมื่อเทียบกับขั้วดินสอดำที่มีความแข็งแบบอื่นๆ ดังนั้น สำหรับงานวิจัยที่จะต่อยอดจากงานวิจัยนี้ ควรเปลี่ยนชนิดของไส้ดินสอดำจาก 2B เป็น HB ซึ่งอาจส่งผลให้วิธีวิเคราะห์นี้มีขีดจำกัดของการตรวจวัดที่ต่ำลง

## เอกสารอ้างอิง

- [1] เอกรัตน์ จันทราทิตย์. 2553. บทความเผยแพร่ความรู้สู่ประชาชน อันตรายของครีมหน้าขาวที่ผสมไฮโดรควิโนน. [Online]. Available : <http://www.pharmacy.mahidol.ac.th/th/knowledge/article/14/อันตรายของ-ครีมหน้าขาว-ที่ผสม-ไฮโดรควิโนน>
- [2] ประวิทย์ พิศาลบุตร. 2549. เทคนิคการรักษาฝ้า. [Online]. Available : [http://www.inderm.go.th/inderm\\_sai/skin/skin73.html](http://www.inderm.go.th/inderm_sai/skin/skin73.html)
- [3] กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์. เครื่องสำอางผสมสารห้ามใช้. [Online]. Available : [http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc\\_cosmetic/news/cos\\_0951/cos\\_1002.htm](http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_cosmetic/news/cos_0951/cos_1002.htm)
- [4] [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydroquinone>
- [5] Charming Girl. 2015. ต้นเหตุของผิวคล้ำ. [Online]. Available : <http://whiteskinways.blogspot.com/2015/08/blog-post.html>
- [6] Anna Palumbo, Marco d'lschia, Giovanna Misuraca, and Giuseppe Prota. 1991. "Mechanism of inhibition of melanogenesis by hydroquinone" *B,m"hmUca et Biophyswa Acta*. 1073 (1991) 85-90
- [7] คณะแพทยศาสตร์ โรงพยาบาลรามาธิบดี มหาวิทยาลัยมหิดล ฝ่ายเภสัชกรรม. 2016. อันตรายจากสารต้องห้ามในเครื่องสำอาง. [Online]. Available : <http://med.mahidol.ac.th/ramapharmacy/th/knowledge/general/04072016-2055-th>
- [8] เพ็ญร่า ไลฟ์ล์. 2015. อันตรายของสารไฮโดรควิโนน. [Online]. Available : <http://purerallife.blogspot.com/2014/05/3-5.html>
- [9] admin BioHope cosmeceutical formulation. 2016. อันตรายจากสารไฮโดรควิโนน. [Online]. Available : <http://www.biohopethai.com/อันตราย-จากสาร-ไฮโดรควิโนน>.
- [10] ห้องอ่านตำรา. 2016. บทที่ 1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. [Online]. Available : <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM333/cm333-1.pdf>
- [11] ห้องอ่านตำรา. 2016. บทที่ 4 โวลแทมเมตรี (ตอนที่1). [Online]. Available : <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM333/cm333-4-1.pdf>.
- [12] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. 2542. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [13] ธาณิชร์ แต่งกวางรัมย์และจิราภรณ์ กิติกุล. 2555. "การประดิษฐ์ไมโครเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดตะกั่วสำหรับงาน ภาคสนามในน้ำผิวน้ำในเขตอำเภอแม่ริม จังหวัดเชียงใหม่." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี, มหาวิทยาลัยแม่โจ้.
- [14] Metrohm Autolab B.V. 2016. Autolab Instruments. [Online]. Available : <http://www.metrohm-autolab.com/Products/>

- [15] พรวิสา วงศ์ปัญญา. 2555. “การทดสอบการกัดกร่อนด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท.”  
วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี  
สุรนารี.
- [16] Alberto Chisvert, Judit Sisternes, Ángel Balaguer, and Amparo Salvador. 2010.  
“A gas chromatography–mass spectrometric method to determine skin-  
whitening agents in cosmetic products.” *Talanta*. 81 : 530-536.
- [17] Wenhui Gao, and Cristina Legido-Quigley. 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.
- [18] Saima Siddique, Zahida Parveen, Zeeshan Ali, and Muhammad Zaheer. 2012.  
“Qualitative and Quantitative Estimation of Hydroquinone in Skin Whitening  
Cosmetics.” *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*.  
2 : 224-228.
- [19] Aung Myo Htet, Ei Ei Thin, Mi Mi Saw, and Soe Win. 2011. “Chemical analysis of  
hydroquinone and retinoic acid contents in facial whitening creams.” *Asian  
journal of pharmaceutical sciences*. 11 : 89-90.
- [20] Pengjuan Ni, Haichao Dai, Zhen Li, Yujing Sun, Jingting Hu, Shu Jiang, Yilin Wang,  
and Zhuang Li. 2015. “Carbon dots based fluorescent sensor for sensitive  
determination of hydroquinone.” *Talanta*. 144 : 258-262.
- [21] Mohamed R. Elghobashy, Lories I. Bebawy, Rafeek F. Shokry, and Samah S.  
Abbas. 2016. “Successive ratio subtraction coupled with constant  
multiplication spectrophotometric method for determination of  
hydroquinone in complex mixture with its degradation products, tretinoin and  
methyl paraben.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular  
Spectroscopy*. 157 : 116-123.
- [22] Mohammad Rafiee, and Davood Nematollahi. 2007. “Voltammetry of  
Electroinactive Species Using Quinone/Hydroquinone Redox: A Known Redox  
System Viewed in a New Perspective.” *Electroanalysis*. 19(13) : 1382-1386.
- [23] Qiaohui Guo, Jianshe Huang, Puqing Chen, Yang Liu, Haoqing Hou, and Tianyan  
You. 2012. “Simultaneous determination of catechol and hydroquinone  
using electrospun carbon nanofibers modified electrode.” *Sensor and  
Actuators B*. 163 : 179-185.
- [24] A.T. Ezhil Vilian, Shen-Ming Chen, Lin-Hsiang Huang, M. Ajmal Ali, and Fahad M.A.  
Al-Hemaid. 2014. “Simultaneous determination of catechol and  
hydroquinone using a Pt/ZrO<sub>2</sub>-RGO/GCE composite modified glassy carbon  
electrode.” *Electrochimica Acta*. 125 : 503-509.

- [25] Jian Zhou, Xi Li, Linlin Yang, Songlin Yan, Mengmeng Wang, Dan Cheng, Qi Chen, Yulin Dong, Peng Liu, Weiquan Cai, and Chaocan Zhang. 2015. "The Cu-MOF-199/single-walled carbon nanotubes modified electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol with extended linear ranges and lower detection limits." *Analytica Chimica Acta*. 899 : 57-65.
- [26] Jantima Upan, Preeyaporn Reanpang, Orawon Chailapakul, and Jaroon Jakmunee. 2016. "Flow injection amperometric sensor with a carbon nanotube modified screen printed electrode for determination of hydroquinone." *Talanta*. 146 : 766-771.
- [27] Binesh Unnikrishnan, Pu-Liang Ru, and Shen-Ming Chen. 2012. "Electrochemically synthesized Pt-MnO<sub>2</sub> composite particles for simultaneous determination of catechol and hydroquinone." *Sensors and Actuators B*. 169 : 235-242.
- [28] Hui-Lin Guo, San Peng Jian-Hua Xu, Yi-Qing Zhao, and Xiaofeng Kang. 2014. "Highly stable pyridinic nitrogen doped graphene modified electrode in simultaneous determination of hydroquinone and catechol." *Sensors and Actuators B*. 193 : 623-629.
- [29] Yezhen Zhang, Ruixue Sun, Baomin Luo, and Lijuan Wang. 2015. "Boron-doped graphene as high-performance electrocatalyst for the simultaneously electrochemical determination of hydroquinone and catechol." *Electrochimica Acta*. 156 : 228-234.
- [30] Hoda Soltani, Abbas Pardakhty, and Saeid Ahmadzadeh. 2016. "Determination of hydroquinone in food and pharmaceutical samples using a voltammetric based sensor employing NiO nanoparticle and ionic liquids." *Journal of Molecular Liquids*. 219 : 63-67.
- [31] เอกราช ตาแก้ว และรัศมี ชัยสุขสันต์. 2557. "ขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอด่สำหรับการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า." *วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี*. 16(2).
- [32] Cansu Altay, Ece Eksin, Gulsah Congur, and Arzum Erdem. 2015. "Electrochemical monitoring of the interaction between Temozolamide and nucleic acids by using disposable pencil graphite electrodes." *Talanta*. 144 : 809-815.
- [33] Akkapol Suea-Ngam, Poomrat Rattanarat, Orawon Chailapakul, and Monpichar Srisa-Art. 2015. "Electrochemical droplet-based microfluidics using chip-based carbon paste electrodes for high-throughput analysis in pharmaceutical applications." *Analytica Chimica Acta*. 883 : 45-54.
- [34] Xu Chun Song, Xia Wang, Yi Fan Zheng, Rong Ma, and Hao Yong Yin. 2011. "A hydrogen peroxide electrochemical sensor based on Ag nanoparticles grown on ITO substrate." *J Nanopart Res*. 13 : 5449-5455.